



TITLE:

ZnMgSSe系半導体量子井戸構造の  
ガスソース分子線エピタキシーと  
励起子光物性に関する研究(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

須田, 淳

---

CITATION:

須田, 淳. ZnMgSSe系半導体量子井戸構造のガスソース分子線エピタキシーと励起子光物性に関する研究. 京都大学, 1997, 博士(工学)

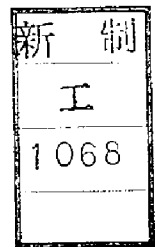
ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3123463>

RIGHT:



ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造の  
ガスソース分子線エピタキシーと  
励起子光物性に関する研究

須 田 淳

ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造の  
ガスソース分子線エピタキシーと  
励起子光物性に関する研究

1996 年 12 月

須田 淳

# 目 次

1 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 本研究の位置づけ	5
1.3 本論文の構成	7
I 結晶成長技術の確立	13
2 結晶成長装置	15
2.1 はじめに	15
2.2 装置の構成	15
2.3 排気系	16
2.4 基板加熱機構	19
2.5 原料供給部	21
2.5.1 エフュージョンセル	21
2.5.2 ガスクラッキングセル	22
2.6 分析部	24
2.6.1 分子線強度モニター	24
2.6.2 四重極質量分析器	25
2.6.3 反射高速電子線回折装置	26
2.7 まとめ	26
3 ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御	29
3.1 はじめに	29
3.1.1 ZnSe/GaAs ヘテロ界面に関する現在の研究状況	30

3.1.2	本研究の位置づけ	31
3.2	GaAs 基板の硫化アンモニウム処理	31
3.2.1	表面処理	32
3.2.2	ZnSe の成長	33
3.2.3	ZnSSe/ZnSe の成長	36
3.2.4	硫化アンモニウム処理の問題点	37
3.3	GaAs 基板の硫化水素処理	38
3.3.1	表面処理	39
3.3.2	ZnSe の成長	43
3.3.3	ZnSSe/ZnSe の成長	46
3.4	まとめ	47
4	ZnMgSSe 四元混晶のガスソース分子線エピタキシャル成長	53
4.1	はじめに	53
4.1.1	ZnMgSSe 四元混晶の特徴	53
4.1.2	ZnMgSSe 四元混晶の結晶成長の現状	55
4.1.3	本研究の位置づけ	57
4.2	用いる原料の選択	58
4.3	ZnSSe 三元混晶の結晶成長	60
4.3.1	硫化水素の熱分解特性	60
4.3.2	組成の制御性	63
4.3.3	膜の品質	63
4.4	ZnMgSe 三元混晶の結晶成長	64
4.4.1	(MeCp) <sub>2</sub> Mg の熱分解特性	65
4.4.2	ZnMgSe 膜の成長	67
4.4.3	組成の制御性	70
4.4.4	膜の品質	71
4.5	ZnMgSSe 四元混晶の結晶成長	72
4.5.1	組成の制御性	72
4.5.2	膜の品質	73
4.5.3	ZnSe/ZnMgSSe ダブルヘテロ構造の作製と評価	77
4.5.4	ワイドバンドギャップ化	78

4.6	まとめ	81
<b>II</b>	<b>量子井戸における励起子光物性の探索</b>	<b>85</b>
<b>5</b>	<b>ZnMgSSe 系量子井戸構造と励起子物性</b>	<b>87</b>
5.1	はじめに	87
5.2	ZnSe 系量子井戸構造の研究背景	87
5.3	励起子の光物性と本研究の着目点	89
5.3.1	局在励起子	89
5.3.2	励起子分子	90
5.4	本研究で取りあげる系の特徴	94
5.4.1	ZnSe/ZnMgSSe 系	94
5.4.2	ZnSSe/ZnMgSSe 系	95
5.5	ZnMgSSe 系量子井戸構造の設計	95
5.5.1	臨界膜厚	95
5.5.2	バンドオフセット	97
5.6	まとめ	98
<b>6</b>	<b>ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の光物性</b>	<b>103</b>
6.1	はじめに	103
6.2	試料の作製	104
6.3	弱励起下における光物性	105
6.3.1	発光起源の同定	107
6.3.2	発光半値幅と井戸層厚	114
6.3.3	半値幅の温度依存性	117
6.4	強励起下における光物性	118
6.4.1	強励起 PL 測定	118
6.4.2	時間分解非線形 PL 測定	121
6.5	まとめ	127
<b>7</b>	<b>ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の光物性</b>	<b>131</b>
7.1	はじめに	131

7.2	試料の構造	132
7.3	重い正孔と軽い正孔の量子化準位	134
7.4	弱励起下における光物性	137
7.5	強励起下における光物性	138
7.5.1	レーザー発振特性	138
7.5.2	光学利得特性	140
7.5.3	時間分解フォトルミネッセンス	146
7.6	構造の提案	150
7.7	まとめ	151
8	結論	155
8.1	はじめに	155
8.2	結晶成長技術	155
8.2.1	ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御	155
8.2.2	ZnMgSSe 四元混晶のガスソース分子線エピタキシャル成長	156
8.3	励起子光物性の探索	157
8.3.1	ZnSe/ZnMgSSe 系	157
8.3.2	ZnSSe/ZnMgSSe 系	157
8.4	今後の課題	158
8.5	まとめ	159
	謝辞	161
	研究業績	163

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 はじめに

現在の半導体光デバイスは、基本的に半導体の価電子帯-伝導帯間のバンド間遷移、すなわち光吸収による電子-正孔対の生成と、その消滅による再結合発光という物性を利用したものである。これらは多大な成果を収め、発光ダイオード、レーザーダイオードなどの発光デバイスや、フォトダイオード、太陽電池などの受光デバイスが現代社会を支える不可欠の光デバイスとして実用に供されている [1]。しかしながら、将来ますます高度化を続ける社会においては、光デバイスのより一層の高性能化、高機能化、多機能化、高効率化が必要とされ、大きな技術的目標となっている。このような目標を達成するためには、従来とは異なる新しい物性の発現とその応用によるブレークスルーが必要であると考えられる。

このような技術的展開の一例として、人工的に作製された超格子構造や量子井戸構造における量子化された伝導帯 (もしくは価電子帯) サブバンド間の遷移を積極的に利用するデバイスの提案を挙げることができる。すなわち、高性能赤外線検出器 [2]、超高速光スイッチ [3]、量子カスケードレーザ [4] などである。これらの光デバイスは、サブバンド間遷移という従来とは異なる発想に基づいた新しい物性の応用によって実現されるものであり、光デバイスの高機能化や高性能化に寄与するものとして大きな意義を有するものである。

半導体中において、励起された電子、正孔はクーロン相互作用を及ぼしあい、励起子という水素原子類似の結合状態を形成する [5]。この中性の準粒子である励起子は、通常自由励起子と呼ばれ、半導体のバンドギャップエネルギーより励起子の結合エネルギーだけ低いエネルギー状態にある。したがって、その光吸収や発光などの光学遷移は、バンド



間遷移より低エネルギー側で生じ、鋭い吸収、発光スペクトルとして観測できる。自由励起子はまた半導体結晶中の外因的不純物やある種の内因的格子欠陥とも相互作用して束縛状態を形成し、これらの不純物や欠陥に付随した束縛励起子による光学遷移も生じる。また、励起子は大きな光学非線形性を持ち、さらには二つの励起子が結合して水素分子類似の励起子分子状態を形成するなど特異で興味深い光物性を示す。これらの特徴ある励起子光物性を光デバイスに応用することが可能となれば、革新的な光デバイスの実現に繋がることが期待される。

しかしながら、一般に半導体バルク結晶における励起子の束縛エネルギーは室温に比べて小さく、励起子に基づく光物性が顕著に観測されるのは低温に限られており、励起子のもつ光機能を室温動作のデバイスに応用することはほとんど不可能であった。従来の半導体励起子光物性の研究は、低温における光学的実験結果から、半導体の光学的品質の評価や半導体中の不純物のエネルギー状態や格子欠陥などの評価の有効な手段として位置付けられてきたのである。

1969年、IBMのEsakiとTsuは、ポテンシャル井戸とポテンシャル障壁の機能をもつ2種類の半導体超薄膜を積層させた超格子構造を提案かつ解析し、電子波のブラッグ反射に伴う負性抵抗実現の可能性を指摘した[6]。超格子構造は、量子力学に基づく諸現象を人為的に制御して利用することの可能性を初めて提示したものであり、自然界に存在する結晶の枠を打破する挑戦的な試みであった。超格子構造は、ポテンシャル井戸とポテンシャル障壁によって、伝導帯と価電子帯にそれぞれサブバンドが形成されるところにも特徴がある。超格子構造の構築が可能となったのは、超高真空下での分子線エピタキシャル成長(molecular beam epitaxy, MBE)技術に負うところが大きい。原子・分子レベルでエピタキシャル成長層厚を制御し得るこの成長技術によって初めて、量子効果を応用したデバイスを出現させることになったのである。超格子構造において、一つのポテンシャル井戸を有するものは単一量子井戸(single quantum well, SQW)構造、複数のポテンシャル井戸を有するものを多重量子井戸(multiple quantum well, MQW)構造と呼んでいる。いずれの場合にも井戸層には量子化準位であるサブバンドが形成される。

励起子に関わる光物性的な観点から量子井戸構造の研究を眺めると、井戸層の厚さを限りなく減少させることによって、励起子の結合エネルギーが増大することが理論的に予測され[7]、実験的な検証が進められた[8]。究極的な二次元的閉じ込めを図った場合には、井戸層における励起子の結合エネルギーは、バルク中におけるその約4倍になることが理論的に示されている[7]。そして、1981年になって、GaAs/AlAs系の量子井戸構造

において、鋭い励起子吸収が室温において確認された [9]。

このように、通常のバルク半導体結晶においては低温でしか励起子効果を観測できなかったのに対して、量子井戸構造では室温においても励起子光物性を発現させることが可能となり、励起子を応用した光デバイスに関する研究が盛んに行われるようになった。すなわち、励起子吸収の光学非線形性を利用した光双安定素子 [10]、電界効果による励起子吸収波長の移動を利用した高速光変調素子 [11] などである。しかしながら、従来行われてきたこれらの研究は、励起子による光吸収の利用という側面からの研究であり、励起子の発光を利用するという研究はほとんど行われていなかった。発光デバイスの機構に励起子発光が関与し得れば、上述したように励起子のもつさまざまな光物性上の特徴を付与でき、励起子物性に基づいた新しい発光デバイスの実現にも寄与し得る可能性がある。

励起子発光を利用したデバイスの開発には、励起子が室温においても安定に存在し、かつ効率よく再結合発光を得る環境を作り出すことが必要である。前者の条件は、上述したように量子井戸構造などキャリアあるいは励起子の効率的な閉じ込め構造を採用することによって満足されるが、バルク結晶における励起子結合エネルギーの大きな材料による量子井戸構造を用いることで、励起子の熱解離を一層低く抑え、安定して励起子が存在し得る場を与えることができる。後者に関しては、非輻射再結合中心の密度を低減した高品質の結晶成長を行うことがその条件となる。さらに、発光デバイス開発という観点からは、その基本的な構造である p-n 接合の作製も重要な条件である。このような条件にかなう材料として、本研究では、ZnSe 系ワイドギャップ II-VI 族半導体を研究対象として選んだ。ZnSe バルク結晶の励起子結合エネルギーは 21meV であって [12]、量子井戸構造の採用によってその結合エネルギーのさらなる増大が期待される。また以下に述べるように、結晶成長技術の発展により、高品質超薄膜多層構造の作製も可能となっており、その技術を基礎に青緑色半導体レーザ材料として研究開発されている材料でもある。

ZnSe 系 II-VI 族半導体は、可視光領域に対応する広い禁制帯幅を持ち、外因性不純物や内因性の格子欠陥が関与した高効率で多様な蛍光を示すことから、古くから蛍光材料としての光物性研究が進められてきた。その応用として、この高効率の蛍光物性を発光ダイオードなどのデバイスに応用する研究も続けられてきた。しかしながら、当時の結晶成長技術は未熟で、発光デバイスの基本構造である p-n 接合の作製が不可能であったため、長い間発光デバイス材料として位置づけられるには至らなかった [13]。しかしながら、1980 年初期から 10 年ほどの間に、MBE や有機金属気相エピタキシャル成長 (metalorganic vapor phase epitaxy, MOVPE) 技術が ZnSe 系材料の結晶成長に応用され、欠陥密度の少ない

高品質のエピタキシャル薄膜の成長や [14, 15]、超格子構造や量子井戸構造といった超薄膜多層構造の成長が可能となってきた [16, 17]。さらに特筆すべきこととして、窒素のプラズマドーピング技術の開発で、従来から困難を極めた p 型 ZnSe エピタキシャル膜の成長も可能となった [18, 19]。これらの技術的成果の蓄積が、1991 年アメリカの 3M の研究グループによる ZnCdSe/ZnSe/ZnSSe 分離閉じ込め単一量子井戸 (separate confinement heterostructure-single quantum well, SCH-SQW) レーザの 77K パルス電流駆動発振の成功となって実を結んだ [20]。以来室温連続発振化に向けての研究が続けられた結果、1993 年ソニーの研究グループから、キャリアの閉じ込め効率の高い量子井戸構造材料として閉じ込め層に ZnMgSSe 四元系を利用することが提案され [21]、ついに ZnCdSe を活性層とする ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe 系 SCH-SQW 構造において、520nm に発振波長を持つ室温連続発振が達成されるに至った [22]。現在実用化に向けて、欠陥密度の低減によるデバイスの長寿命化が図られている。ここにおいて、ZnSe 系 II-VI 族半導体が、光デバイス材料として位置づけられ得ることが明らかになってきたのである。

上述してきたように、ZnCdSe を活性層とする ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe 系量子井戸構造によってレーザ発振が実現されたが、発光機構の観点からみると、励起子がレーザ発振機構に参与しているかどうかについては現在まだ明確にはなっていない。したがって、これを明らかにすることは、励起子のレーザ発振への寄与を明確にする意味で重要な研究課題の一つと考えられる。しかしながら一方、ZnMgSSe 四元混晶が、バンドギャップと格子定数を組成の変化とともに大幅に変えることができる材料であることに注目すれば、この四元混晶を量子井戸の閉じ込め層として用いることによって、量子井戸の構造設計の自由度を大幅に拡大できることが期待される。すなわち、井戸層のバンドギャップと格子定数を変化させることによって励起子の閉じ込めを制御し、積極的に励起子物性を発現させる量子井戸構造を構築できることが期待される。しかしながら、Mg や S 組成の大きな、したがってバンドギャップの大きな ZnMgSSe 四元混晶を含む超薄膜多層構造作製技術は確立しておらず、また、この四元混晶薄膜の光物性も明確にはなっていないのが現状である。このような観点から本研究では、光物性的に高品質の ZnMgSSe 系量子井戸構造の作製技術を確認し、そこにおける励起子の光物性を明らかにすることによって、励起子物性を応用した高機能・高性能光デバイス開発のための基礎を築くことを目的としている。

## 1.2 本研究の位置づけ

研究の背景で述べたように、ZnSe 系半導体量子井戸構造においては、励起子光物性が強く発現することが期待されるため、精力的に光物性に関する研究が進められてきた。とくに、ZnCdSe/ZnSSe 量子井戸構造は [23]、GaAs 基板にコヒーレント成長するために高品質な構造が得られること、伝導帯、価電子帯ともに、比較的大きなバンドオフセットが実現できるため、励起子の閉じ込めとそれに伴う励起子の結合エネルギーの増大が期待できること、などの理由により多くの研究グループによって、研究が進められている。しかしながら、ZnCdSe と ZnSSe といった IIb-VIb 族材料の組み合わせでは、バンドオフセットの値と量子井戸構造の設計の自由度とを両立することが難しく、広範な観点からの励起子物性への取り組みが困難な状況にあった。

IIb-VIb 族以外の他の元素を混ぜることにより、設計の自由度を拡大しようとする研究もなされている。例えば、磁性元素である Mn は、II 族サイトを置換することにより、バンドギャップを増大させ、格子定数を増大させる [24]。したがって、ZnMnSe は ZnSe/ZnMnSe 量子井戸構造の閉じ込め層として作用し、活性層の ZnSe は引っ張り歪みを受ける。このような引っ張り歪み量子井戸構造の研究が 1980 年代半ばに行われたが [25]、この構造はバンドオフセットが十分ではなく、また、コヒーレント成長ではないために、結晶の品質という点で限界があった。一方、IIa 族である Mg を導入した、ZnMgSSe は、格子定数を GaAs 基板と同じに保ったまま、バンドギャップを最大 4.5eV まで増大させることが可能であり [21]、かつ、バンドオフセットも伝導帯、価電子帯両方に配分されるために [26, 27]、良好なキャリアの閉じ込めが期待できることが 1993 年に提案された。

そこで、本研究では、この ZnMgSSe を用いることにより、従来の IIb-VIb では実現できなかった、新しい特徴を持つ量子井戸構造が作製可能なことに着目し、次の二つの系を取りあげた。一つは、二元化合物である ZnSe を井戸層に用いた ZnSe/ZnMgSSe 系である。この系は三元混晶を井戸層として持つ ZnCdSe/ZnMgSSe 系とは異なって、井戸層に混晶揺らぎがない量子井戸構造における励起子の光物性を明らかにすることを目的にした系である。ZnSe/ZnMgSSe 系は、ダブルヘテロ構造や多重量子井戸構造によるレーザー素子の作製という観点からいくつかの報告がなされているが [28, 29]、混晶揺らぎのない量子井戸構造における励起子光物性の解明という着眼点での研究は本研究が最初のもと考えられる。もう一つは、ZnSSe 三元混晶を井戸層としてもつ ZnSSe/ZnMgSSe 系量子井戸構造である。この系は、井戸層に ZnSSe という GaAs 基板よりも格子定数の小

さい材料を用いた、引っ張り歪み量子井戸構造である。引っ張り歪み量子井戸構造においては、軽い正孔と重い正孔のバンド端のエネルギー位置が逆転し、軽い正孔の励起子の物性が発現する。従来、ZnSe系の量子井戸構造においては、上述した青緑色半導体レーザー構造のように、重い正孔の励起子に対する研究が主に行われてきた。唯一、前述したZnSe/ZnMnSe系において、軽い正孔の励起子光物性が検討されてきたが[24]、すでに述べたように、この系ではバンドオフセットの配分の偏りや、格子不整合に基づく格子緩和のために結晶性が悪く、閉じ込められた励起子本来がもつ光物性を明確にすることが困難という問題があった。ZnSSe/ZnMgSSe系の採用により、これらの問題を解決することが期待され、より詳細な励起子物性の評価が期待できる。重い正孔と軽い正孔の違いが、どのように励起子物性に違いを与えるかは非常に興味を引くところであり、将来の励起子を用いた光デバイス設計のための大きな指針を与えるものと期待される。

ZnMgSSe四元混晶材料は提案されてから歴史が浅く、結晶成長に関しては、本研究開始時においては、分子線エピタキシー(MBE)法による成長が報告されているのみであった[21]。当時、ZnSe/ZnMgSSeダブルヘテロ構造による光励起レーザー発振などが報告されていたが[28]、固体の加熱蒸発による原料供給を行うMBE法では、組成の自由な制御という点で問題があった。そこで、本研究では、三元混晶と四元混晶を含む量子井戸構造を作製するという観点から、組成の制御性を特に重視し、その要請に応えうるガスソース分子線エピタキシー(gas source molecular beam epitaxy, GSMBE)法を新たにこの系の成長に適用することを提案し、その技術の確立を行った。

一方、励起子の光物性を評価するためには、励起子物性が発現し得る高品質な結晶が必要とされる。とくに、転位や積層欠陥などの結晶欠陥は、一般に非輻射再結合中心として働き、これは、励起子の非発光遷移経路として発光強度、輻射寿命に重大な影響を与える。また、強い光励起、電流注入時には、転位の増殖源として、結晶の急速な劣化を引き起こす要因ともなる。ZnSe系薄膜/GaAs基板の界面は、II-VI族とIII-V族という異なった族の半導体ヘテロ界面である。そのため、両者の原子価の違いに起因して結晶成長初期過程が影響され、多数の積層欠陥が発生することが報告されている[30]。このような界面での積層欠陥を低減するため、2チャンバーのMBE装置を用いる方法が提案された。まずGaAs基板上にGaAsバッファー層を成長させ、表面をAs安定化面にしたあと、これをZnSe系の成長室に移動させ、Zn照射を行った後に、ZnSeの成長を行うことで、積層欠陥を大幅に低減できることが報告されている[31]。一方、本研究では、2チャンバーMBE装置によらず、通常の1チャンバーMBE装置によって高品質の量子構造を作製する

ことを目的として、GaAs 表面上を硫黄により処理する方法を新たに開発し、ZnSe/GaAs 界面の制御を行って、成長モードの制御と積層欠陥の低減を目指した。

## 1.3 本論文の構成

本論文の構成を、図 1.1 に示す。本論文は、ZnMgSSe 系量子井戸構造作製技術の確立を目指した「結晶成長技術の確立」の部と、励起子光物性という観点で特徴を有する ZnSe/ZnMgSSe および ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造を、本研究で確立した技術を用いて作製し、その光物性について論じる「励起子光物性の探索」の部に大きく分けられる。

以下に、簡単に各章の内容について説明する。

### 結晶成長装置（第 2 章）

本研究で用いた、GSMBE 装置について解説する。とくに、ZnMgSSe 系の成長における固有の問題点や、それらを解決するための工夫など、技術的側面を中心に述べる。

### ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御（第 3 章）

GaAs 基板上への高品質 ZnSe の成長の実現をめざした、ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御に関する研究について述べる。本研究では、GaAs 基板に表面処理を施すことによって、1 チャンバー MBE 装置を用いた簡便な方法で高品質ヘテロエピタキシーの実現を目指した。本研究では、II-VI 族の成長には影響が少ないと考えられる GaAs 表面の硫黄処理に着目した。とくに、ZnSe ヘテロエピタキシャル成長の前処理という観点から、硫化水素ガスによって処理された GaAs 基板の表面再構成や表面形態などの処理条件依存性などを詳細に調べ、それらの結果を基に ZnSe の成長シーケンスを考慮して ZnSe のヘテロエピタキシーを行い、その特性を評価した。その結果、新たに見いだした原子レベルで平坦な (4×3) 表面構造をもつ GaAs 上に ZnSe を成長することによって、従来の硫化アンモニウム溶液処理を施した GaAs 基板上の ZnSe 成長層のエッチピット密度に対して、100 分の 1 程度に低減させることが可能となった。

### ZnMgSSe 四元混晶のガスソース分子線エピタキシーの確立（第 4 章）

本章では、ZnMgSSe 四元混晶の GSMBE 成長の確立を目指し研究を行った結果について述べる。ZnMgSSe 系四元混晶は、GaAs 基板に格子整合を保ちつつ、バンドギャップを 2.8–4.5 eV の範囲で変化させ得る材料であり、Zn(S)Se に対して大きなバンドオフセットが得られることから、量子井戸構造の障壁層として現状では最適な材料である。この四元混晶の成長は、一般に MBE 法により行われてが、II-VI 族半導体の構成元素単体の蒸気圧は非常に高く、安定した分子線の供給が困難なため組成制御の安定性、再現性という点

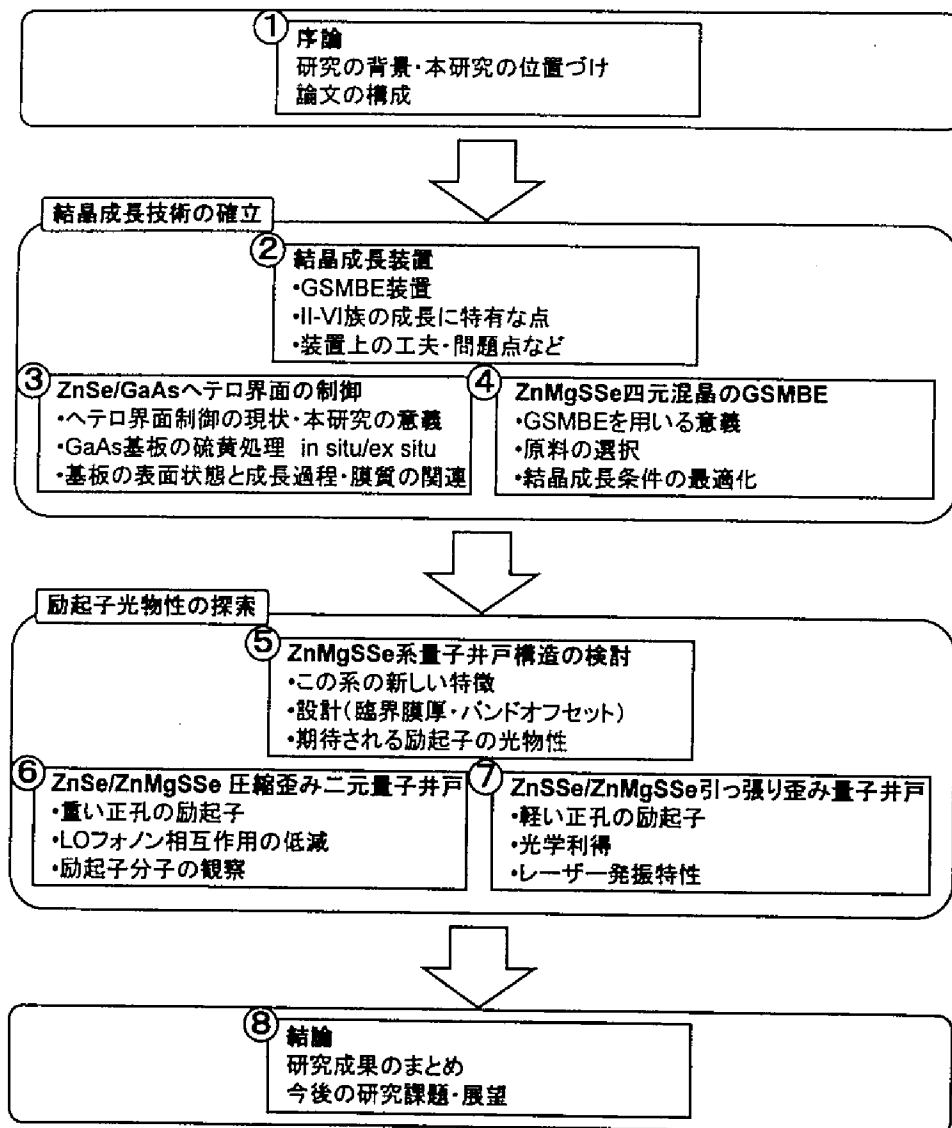


図 1.1: 本論文の構成

で問題がある。一方、量子井戸構造の系統的な光物性評価のためには、試料間の再現性、均一性が強く望まれる。さらに、 $\text{ZnS}_u\text{Se}_{1-u}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  量子井戸構造のように、混晶組成を各層ごとに变化させなければならない構造は、一般に MBE 法での作製は困難を極める。したがって、本研究では、任意の組成の量子井戸構造を高い組成の制御性、急峻な界面およびその場観察による構造制御という要請を満たして作製し得る GSMBE 法をこの系の成長に適用することを新たに提案し、その確立を目指して研究を行った。

研究開始の時点では、II-VI 族の成長における Mg のガス原料利用の報告は全くなかった。本研究では、検討の結果、III-V 族でドーパントとして用いられているビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム  $((\text{MeCp})_2\text{Mg})$  を原料として利用することとし、成長実験を開始した。 $\text{ZnMgSSe}$  を  $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{ZnMgSe}$  の二つの三元系要素に分けて成長条件を検討し、得られた結果から最終的に  $\text{ZnMgSSe}$  四元系の成長条件を最適化することにより、良好な結晶性、光学的特性を持つ  $\text{ZnMgSSe}$  四元混晶の成長を実現することができた。

#### $\text{ZnMgSSe}$ 系量子井戸構造の検討 (第 5 章)

この章では、続く第 6 章、第 7 章への導入部として、 $\text{ZnSe}$  系 II-VI 族半導体における励起子の特徴について、現在までの研究結果を紹介し、それらを踏まえて本研究がどのような着眼点を持ってこの  $\text{ZnMgSSe}$  系量子井戸構造である、 $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$ 、 $\text{ZnSSe}/\text{ZnMgSSe}$  系を選択し、研究を進めていったかについて述べる。

#### $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$ 二元量子井戸構造 (第 6 章)

従来、レーザ構造の一つとして位置づけられていた  $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$  系を、本研究では次のような観点で捉え、光物性探求のための構造として位置づけた。すなわち、この系の特徴は、すでに述べたように、大きなバンドオフセットを実現できることが挙げられる。それに加えて、 $\text{ZnSe}$  という二元化合物を井戸層に採用することにより、光学遷移過程に混晶ブロードニング効果を考慮しなくてもよいことが特長として挙げられる。混晶ブロードニング効果による励起子の発光、吸収の半値幅の増大は、微細なスペクトル構造の観察を妨げ、また、混晶揺らぎによる励起子の局在化が生じる。したがって、 $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$  系量子井戸構造は、混晶効果を除いた励起子光物性の解明に適した構造である。

作製した構造において励起子の発光半値幅が  $5\text{meV}$  と、従来の  $\text{ZnCdSe}$  系などの  $9\text{meV}$  に比べ約半分の値にすることができ、混晶ブロードニング効果をかなり抑制することができた。また、LO フォノン相互作用の値も、バルク  $\text{ZnSe}$  の約半分の値となっており、強い閉じ込めにより励起子の結合エネルギーを LO フォノンのエネルギーよりも大きくすることができたものと考えられる。さらに、強励起下において、励起子発光より低エネル



ギー側に、励起強度に対して非線形に立ち上がる新たな発光線を確認し、この発光は励起子分子によるものであると同定した。この系における励起子分子の観測は初めてであり、励起子分子物性の応用への端緒を開いたものとしての意義を持つものである。

#### ZnSSe/ZnMgSSe 引っ張り歪み量子井戸構造 (第7章)

前章で取り扱った量子井戸構造や、従来研究の行われてきた ZnSe 系半導体量子井戸構造は、GaAs 基板上に ZnSe や ZnCdSe を井戸層としたものである。したがって、井戸層は圧縮歪みを受け、その結果、重い正孔 (heavy-hole, HH) の励起子が光物性に寄与したものである。一方、正孔には軽い正孔 (light-hole, LH) もあり、LH 励起子は有効質量や波動関数などの違いにより、HH 励起子とは異なった性質を有するものと期待される。各デバイス応用に適した励起子を選択し用いることが可能となれば、その工学的意義は大きい。そのためには、各励起子の物性の違いを明確にする必要がある。そこで本研究では、GaAs より格子定数の小さい ZnSSe を井戸層とし、それよりもバンドギャップが大きく、かつ GaAs に格子整合した ZnMgSSe を障壁層とする ZnSSe/ZnMgSSe 引っ張り歪み量子井戸構造を作製し、そこにおいて現れる LH 励起子の光物性を調べた。とくに、光学ゲインおよびレーザ発振特性に着目し、LH 励起子による TM モードゲインをこの系で初めて観測することに成功した。また、強励起において、メインピークから 25meV 低エネルギー側に新たな発光を確認した。この発光が、励起子分子によるものであれば、非常に大きな励起子分子の結合エネルギーを有していることになり、この系の励起子分子物性の研究の重要性を示す結果である。

#### 結論 (第8章)

本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の研究の課題および本研究から得られた知見によりどのような展望が拓けるかについて議論し、本論文の結論とした。

## 参考文献

- [1] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (JOHN WILEY & SONS, 1981) 2nd ed., Part V.
- [2] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker and R. Malik, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1092.
- [3] S. Noda, T. Uemura, T. Yamashita and A. Sasaki, J. Appl. Phys. 68 (1990) 6529.
- [4] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 538.
- [5] D. C. Reynolds and T. C. Collins, EXCITONS Their Properties and Uses (Academic press, 1981)
- [6] L. Esaki and T. Tsu, IBM Research Note, RC-2418 (1969).
- [7] M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1936.
- [8] R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. T. Tsang and A. C. Gossard, Phys. Rev. B24 (1981) 1134.
- [9] H. Iwata, H. Kobayashi and H. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L795.
- [10] H. M. Gibbs, S. S. Tarng, J. L. Jewell, D. A. Weinberger, K. Tai, A. C. Gossard, S. L. McCall, A. Passner and Wiegmann, W, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 3.
- [11] T. H. Wood, C. A. Burrus Jr., D. A. Miller, D. S. Chemla, T. C. Dame, A. C. Gossard and W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 16.
- [12] J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J. W. Shiever, Phys. Rev. B6 (1972) 545.
- [13] R. N. Bhargava, J. Cryst. Growth 86 (1988) 873.
- [14] T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 97.
- [15] W. Stutius, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 656.
- [16] Y. Hefetz, J. Nakahara, A. V. Nurmikko, L. A. Kolodziecki, R. L. Gunshor and S. Datta, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 989.
- [17] S. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 579.
- [18] K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, J. Cryst. Growth 111 (1991) 797.

- [19] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Hasse, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2127.
- [20] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1990) 1272.
- [21] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1620.
- [22] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda and Y. Mori, *Electron. Lett.* **29** (1993) 1488.
- [23] Y. Kawakami, S. Yamaguchi, Y. Wu, K. Ichino, Sz. Fujita and Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L605.
- [24] D. R. Yoder-Short, U. Debska and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 4056.
- [25] L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, N. Ohtsuka, S. Datta, W. M. Becker and A. V. Nurmikko: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22** (1986) 1666.
- [26] T. Ohnakado, Y. -h. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1668.
- [27] H. Okuyama, Y. Morinaga and K. Akimoto: *J. Cryst. Growth* **127** (1993) 335.
- [28] H. Okuyama, F. Hiei and K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L340.
- [29] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa and K. Akimoto, *Electron. Lett.* **28** (1992) 1798.
- [30] S. Guha, H. Munekata and L. L. Chang, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2294.
- [31] L. H. Kuo, L. Salamanca-Riba, B. J. Wu, G. M. Haugen, J. M. DePuydt, G. Holfer and H. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol.* **B13** (1995) 1694.

## 第 I 部

### 結晶成長技術の確立

## 第 2 章

# 結晶成長装置

### 2.1 はじめに

この章では、本研究で用いたガスソース分子線エピタキシー (gas source molecular beam epitaxy, GSMBE) 装置について述べる。分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy, MBE) 装置の一般的な解説は出版物にあるが [1, 2]、本研究における ZnSe 系 II-VI 族の MBE や GSMBE においては、原料の高い蒸気圧、ガスの腐食性などに起因する特有の問題点がある。本章では、これらの問題点をまとめ、それらを解決するために本研究で工夫した点、および今後克服すべき点について述べる。

### 2.2 装置の構成

本研究で用いた結晶成長装置の概略を図 2.1 に示す。この装置は、日電アネルバ製 KMV-101 型 GSMBE 装置を基本に、改良を加えたものである。成長装置は、ゲートバルブにより隔てられた成長室と交換室の二室により構成され、成長室を大気にさらすことなしに、基板の導入、搬出が可能になっている。成長室には、4 本のエフュージョンセル (effusion cell)、3 本のガスクラッキングセル (gas cracking cell) および 1 本の窒素プラズマセルが備え付けられている。分析装置としては、分子線強度モニターおよび四重極質量分析器 (quadrupole mass spectrometer, QMS; 日本真空技術製 MSQ-101) が備え付けられている。QMS は成長室の残留雰囲気気体の分析や、ガス原料供給時の成長雰囲気気体の分析に用いている。また、反射高速電子線回折 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 装置を備えており、成長時の表面状態のその場 (*in situ*)、同時 (*real time*) 観察を行うことができる。

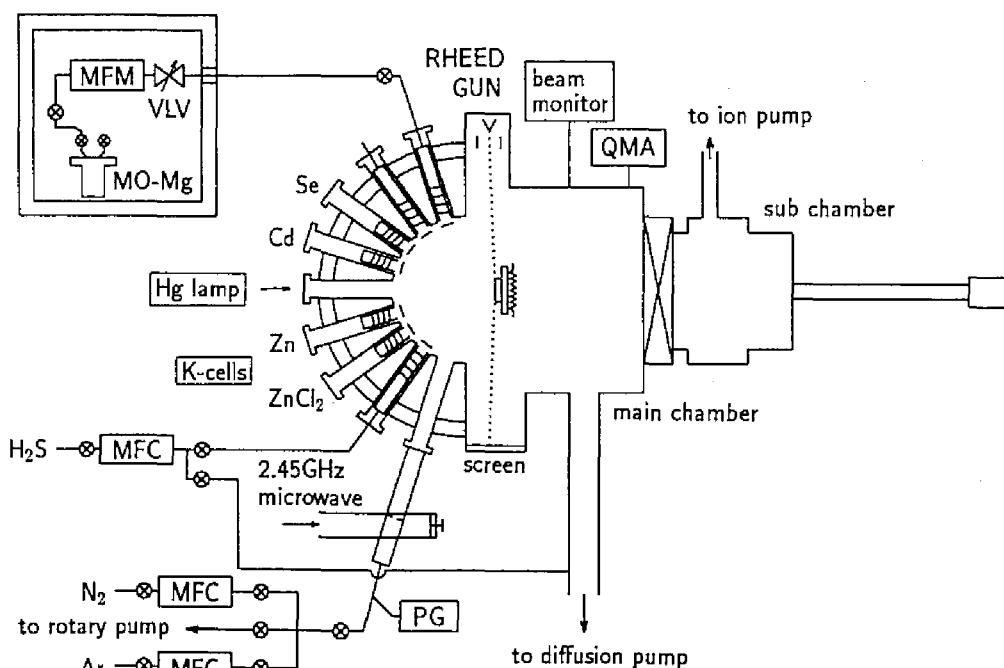


図 2.1: 本研究で用いたガスソース分子線エピタキシャル結晶成長装置の概略図。

## 2.3 排気系

排気系の概略図を図 2.2 に示す。交換室は、ターボ分子ポンプ (島津製作所製 TMP-50) により排気されており、基板を導入後、1 時間以内に  $10^{-7}$  Torr 台前半の真空度に到達する。基板の成長室への搬送は、成長室の汚染を防ぐために  $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下に交換室を排気してから行った。

成長室は、Vacuum Generators 製 CCT-150 型液体窒素トラップを介して油拡散ポンプ (Edwards 製 EO6K/作動油 Santovac 5) により排気されている。本装置では、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) やジメチルセレン (dimethylselenide,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ; DMSe) などの腐食性ガスを用いているため、拡散ポンプの補助ポンプとしては耐腐食性のロータリーポンプ (真空機工製 GCD-200XA) を用いている。

有機金属は一般に酸素と反応して固体の生成物を析出する。よって、通常の蒸着装置で行われているように、拡散ポンプの補助ポンプを成長室の予備排気 (荒引き) に兼用すると、ロータリーポンプのオイルに溶け込んだ有機金属が荒引き大気中に含まれる酸素と反応し、多量のスラッジが析出し、ポンプの故障の原因となる。よって、本装置では、荒



しいと言わざるを得ない。すなわち、ターボ分子ポンプは、排気速度あたりの価格が高く、また、精密機械であるので、耐食性といわれているものであっても、なお不安が残るからである。一方、液体窒素トラップと拡散ポンプの場合には、機械的可動部は全くなく、定期的な保守(洗浄および作動油の交換)を行っていれば、故障はほぼ皆無であるという実績がある。しかし、第4章で述べるように、バックグラウンド圧の低減は、GSMBE 成長における重要な要素である。現在、いくつかの研究機関で、ターボ分子ポンプを用いた ZnSe 系の GSMBE 装置が稼働しているので [5, 6]、それらの実績などを参考に、本装置での導入も将来的には考えるべきであろう。

装置のフランジは、基本的にすべてコンフラット (ICF) フランジを用いている。ICF フランジでは、一般に銅 (Cu) のガスケットが用いられる。本装置でも、当初は、Cu ガスケットを用いていたが、結晶成長の原料に硫化水素などの VI 族の腐食性ガスを用いているため、Cu が激しく腐食されてしまうことが判明した。そのため、通常のフランジにはアルミニウム (Al) 製のガスケットを用い、高温になることが予想される部分 (ガスクラッキングセル周辺など) には、金 (Au) コートの Cu ガスケットを用いることとした。

成長室の真空度は、ベーキング後では  $10^{-8}$  Torr 台前半である。図 2.3(a) に示した、残留ガスの質量分析結果から、これらは主に、保守作業中の大気解放時に吸着したと考えられる水分 ( $H_2O$ ) や、残留した成長原料の硫化水素や炭化水素等により構成されていることが分かっており、成長装置の気密性が低いこと (リーク) によるものではないことを確認している。残留ガスが多い原因は、ベーキング温度が  $120^{\circ}C$  と低いために、十分な脱ガス効果が得られていないことである。よりよい真空を得るためにさらに高い温度でのベーキングが望まれるが、

1. 本装置では、前述のように Al 製のガスケットを用いている。Al の変形を防ぐため、ベーキング温度を  $120^{\circ}C$  以上に上げることはできない。
2. 原料と用いている材料 (金属セレンウムなど) の蒸気圧が高いため、 $200^{\circ}C$  近くでベーキングを行うと、原料が蒸発、枯渇してしまう。

という制約があるために、これ以上温度を上げることは不可能である。ただし、成長時には液体窒素をシュラウドに満たすことにより、残留ガスをシュラウド上に凝縮させ、図 2.3(b) に示すように  $10^{-9}$  Torr 台前半から  $10^{-10}$  Torr 台後半の超高真空を実現することができる。



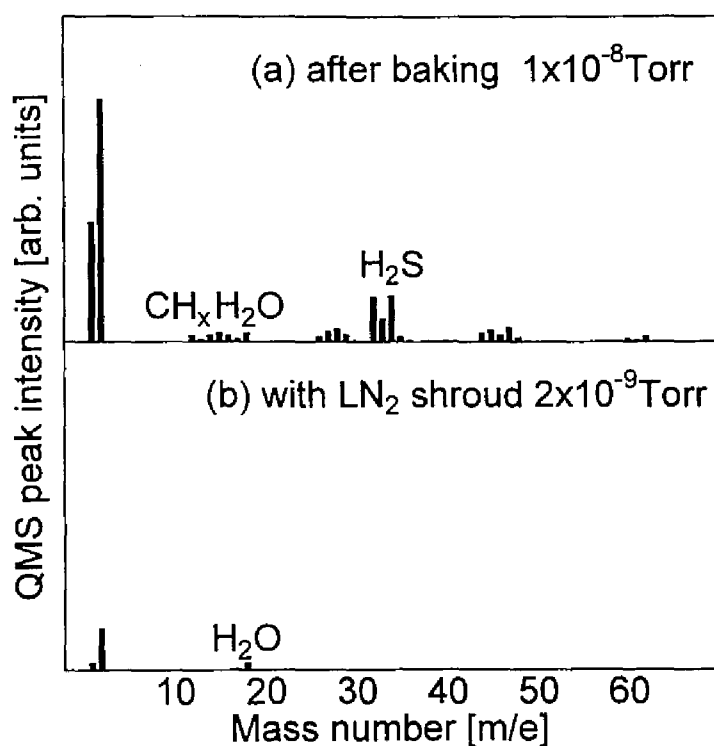


図 2.3: QMS により測定した成長室残留雰囲気。(a): $120^\circ\text{C}$  で 3 日間のベーキングを行った後。(b):さらにシュラウドを液体窒素で満たした場合。

## 2.4 基板加熱機構

基板加熱部の構造を図 2.4 に示す。モリブデン (Mo) 製の基板ホルダーは、花形のタンタル (Ta) ヒーターからの輻射熱により加熱される。基板温度は、ホルダーの裏側に位置する熱電対によりモニターされる。熱電対による測定温度は、実際の基板表面の温度とはかなり異なるので、フッ酸で処理した Si 基板の上に Au および Al を蒸着した試料を用いて、Au/Si 共晶点 ( $363^\circ\text{C}$ ) および Al/Si 共晶点 ( $577^\circ\text{C}$ ) を利用して温度較正を行った [7]。

GaAs 基板の基板ホルダーへの取り付け方法は次の二通りを用いた。一つは、一般に行われているインジウム (In) はりつけである。すなわち、Mo ホルダーを In の融点である  $156^\circ\text{C}$  以上に加熱して、純度 99.9999% の In をはんだとして用いて大気中で基板を固定する。もう一つは、図 2.5 に示すように、Ta 製の板バネを用いて基板を保持する方法である。後者の方法は、取り付け作業において基板が大気中で加熱されることがないという

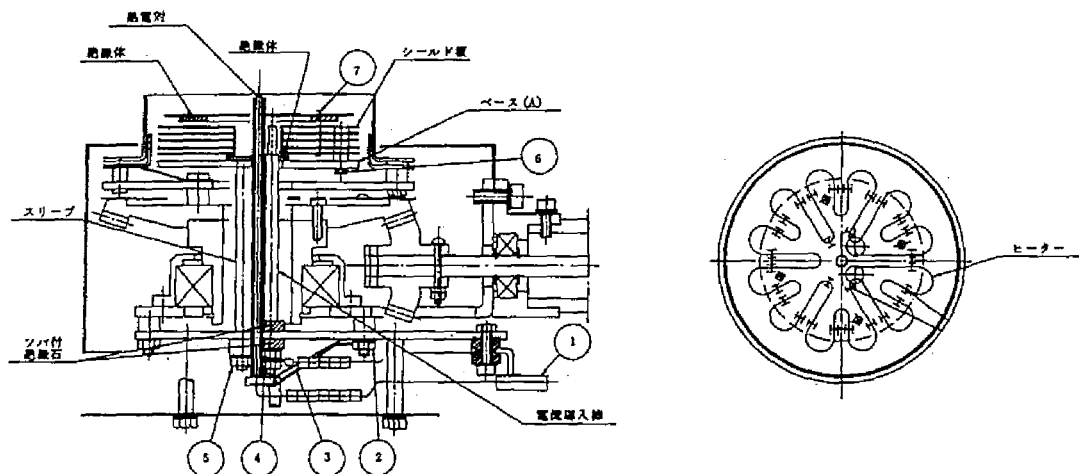


図 2.4: 基板加熱機構の構造。

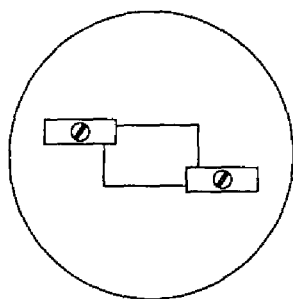


図 2.5: 板バネを用いた基板ホルダーへの固定方法。

利点がある。例えば、GaAs 基板を硫化アンモニウム溶液処理した場合、薄いアモルファス状の硫黄膜が形成される [8]。この膜は、GaAs 表面が直接大気に触れるのを防ぐという意味で、保護作用があると考えられる。しかし、大気中で基板を加熱すると、この膜が蒸発して、その作用が失われる恐れがある。よって、このような場合には、後者の基板固定方法を選んだ。ただし、この方法には、

1. ホルダーとの熱接触が均一ではないため、基板上での温度分布が  $\text{In}$  はりつけに比べやや大きくなる。また、同一の基板温度を得るためには、より大きなヒーター投入電力が必要となる。
2. Mo ホルダーや Ta バネと GaAs 基板との熱膨張係数の違いのために、基板をきつく取り付けてしまうと、降温後に GaAs 基板に歪みが残留してしまうことがある。

という欠点があるので、注意する必要がある。

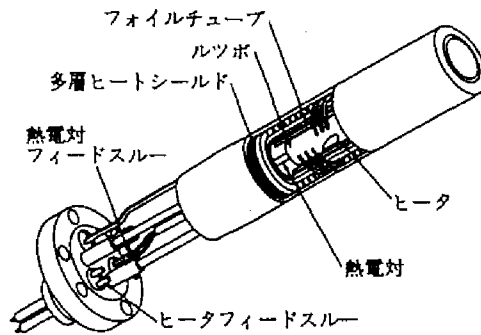


図 2.6: エフュージョンセル (クヌーセンセル) の構造。

## 2.5 原料供給部

### 2.5.1 エフュージョンセル

亜鉛 (Zn)、カドミウム (Cd)、セレンウム (Se) は、固体の金属単体を加熱、蒸発させることにより、基板表面に分子線を供給する。原料には、いずれも純度 99.9999% (大阪アサヒメタル製) のものを用いた。また、n 型ドーパントである塩素 (Cl) は、化合物である塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ) の加熱蒸発により得ている。分子線は、図 2.6 に示す、エフュージョンセルもしくはクヌーセンセル (Knudsen-cell, K-cell) と呼ばれる装置から供給される。原料は焼成窒化ホウ素 (pyrolytic boron nitride, PBN) 製のるつぼに保持される。るつぼの温度は熱電対により測定され、温度調節器 (EUROTHERM 製 818 コントローラ) により制御される。るつぼ温度は、熱電対の測定温度において、 $\pm 0.3^\circ\text{C}$  の範囲の安定度で制御されている。

Zn、Cd、Se は蒸気圧の高い元素であるため、成長に適した分子線強度を得るためのるつぼ温度はおおよそ  $150\text{--}230^\circ\text{C}$  の範囲となる。研究の当初は、III-V 族の MBE で用いられるエフュージョンセルと同様、るつぼの先端が開いた状態で実験を行っていたが、このような低いるつぼ温度では安定した分子線強度の維持は困難であった。そこで、るつぼの上部に直径 2mm の穴 (オリフィス) のあいた PBN 製のキャップを取り付けることにより分子線の量を制限し、より高い温度での使用を試みた。その結果、同等の分子線強度が得られる温度を、 $30\text{--}40^\circ\text{C}$  上げることができ、分子線強度の安定性をかなり改善することができた。ところが、オリフィスを設けたため、オリフィス部分に原料が付着し、時間と共に (同一るつぼ温度における) 分子線強度が低下し、最終的には完全にオリフィス

が詰まってしまうという問題が発生した。この問題は、エフュージョンセルのヒーターをるつぼの上部へ行くほど密になるように変更し、オリフィス周辺部の温度を上げ、付着を防ぐようにすることで解決した。

分子線の照射は、セルの出口付近に設けられた回転式シャッターにより開閉される。シャッターの開閉に要する時間は 0.5 秒以下である。ZnSe の 1 分子層 (monolayer, ML) は  $2.8 \text{ \AA}$  に相当し、本研究で用いている一般的な結晶成長速度 ( $1 \text{ \AA/sec}$ ) を考えると、分子層レベルでの制御に十分な速度である。

### 2.5.2 ガスクラッキングセル

図 2.7 にガス原料供給系の構成を示す。ガス原料の供給量は、質量流量制御計 (mass flow controller, MFC; エステック製 SEC-3300S) により自動的制御される。ガス原料は、キャリアガスを用いたバブリングなどは行わずに、その原料自身を持つ蒸気圧を利用して導入する。気体の  $\text{H}_2\text{S}$  や  $\text{N}_2$  などは減圧弁を用いて  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  程度の圧力に減圧し、また有機金属原料でも DMS<sub>e</sub> などは、室温において 250 Torr と、MFC で制御するのに適当な圧力を持っているので、そのまま用いている。一方、有機金属でも、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム (bis-methylcyclopentadienyl-magnesium,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ ,  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ ) の蒸気圧は、室温において 0.2 Torr と低く、MFC を用いて制御することはできない。そこで、原料容器を含めた供給系を恒温槽内に保持し、その温度 ( $50\text{--}80^\circ\text{C}$ ) とバリアブルリークバルブ (日電アネルバ製 951-7170) の調節により流量を制御した。流量は質量流量計 (mass flow monitor, MFM; エステック製 SEF-8440S) により常時監視し、ほぼ一定に制御可能なことを確認している。また、供給系-ガスセル間をつなぐ配管への

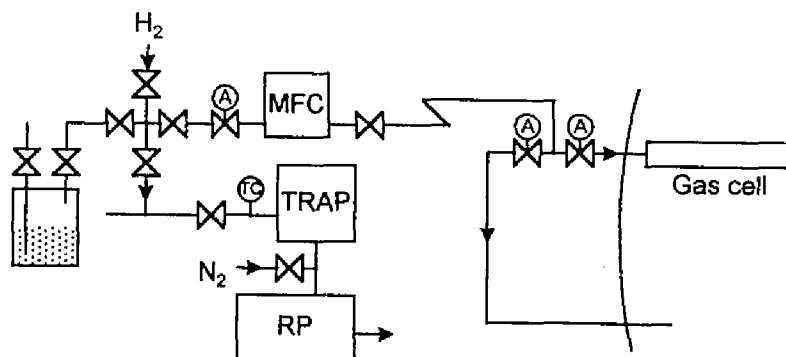


図 2.7: ガス原料供給系の構成図。

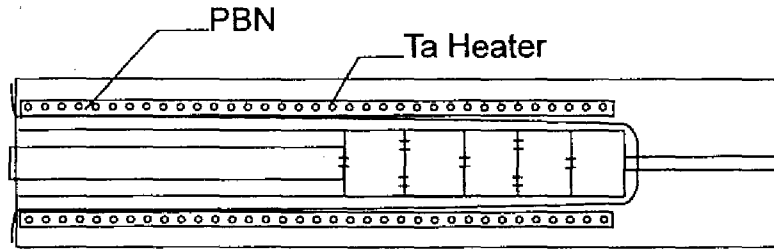


図 2.8: ガスクラッキングセルの構造

原料の付着・蓄積を防止するために、配管にはヒーターを巻き、常時 100°C に保温した。

本研究ではガス原料の予備熱分解をガスクラッキングセルで行ってから、基板表面に照射する。セルの構造を図 2.8 に示す。クラッキング温度は、W-Re(5% -26%) 熱電対により測定している。本研究で用いたのはいわゆる低圧型のセルである。低圧型セルは、原料供給の開閉を速やかに行えるという利点があるが、一方、高圧型のセルと比べてガスのクラッキング効率が低いという欠点がある。本研究で用いたセルでは、クラッキング効率を向上させるために、複数の Ta 製バッフルをセルに挿入した。このバッフルにより、供給されたガス分子はセルに入ってから、セルを出るまでの間に、少なくとも数十回以上はセルの管壁に衝突し、その結果熱エネルギーを受け取る。

p 型ドーパントである窒素プラズマは、マイクロ波励起プラズマセルにより作られ基板表面に供給される [9]。プラズマセルの概略を図 2.9 に示す。ガス原料には、99.9999% 純度の窒素ガスを用いている。マイクロ波の周波数は 2.45 GHz であり、導波モードは、TE<sub>01</sub> である。石英管に設けられたオリフィス (0.2 mm) は、マイクロ波の電界強度が最大になる導波管中央よりもやや下流 (成長室) 側に位置しており、プラズマの密度が最も高い部分から、プラズマを引き出せるようにした。なお、マイクロ波の電力は、40-300 W に設定可能である。

分子線の照射は、固体原料と同様にガスクラッキングセルの出口付近に設けられたシャッターの開閉により行う。しかし、ガス分子の場合、シャッターだけでは十分に遮断が行えない可能性があるため、シャッターの開閉に同期して MFC の直前とガスクラッキングセルの直前のバルブも開閉するようにした。なお、MFC からガスセルまでは 1 m 近い距離があることや、MFC に流量を設定してから流量が安定するまでに多少の時間が必要なことを考え、成長時には、特に断らない限り、流量を設定しバルブを開いてから 1 分

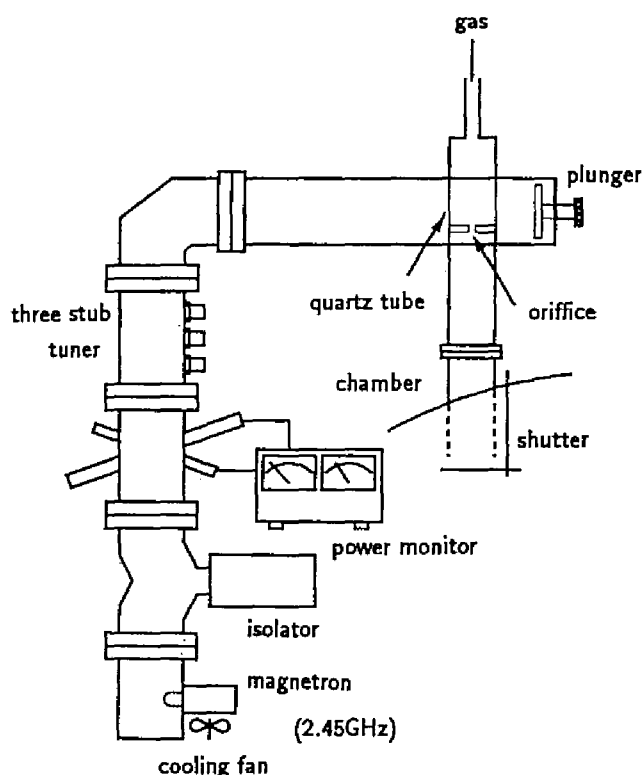


図 2.9: マイクロ波励起窒素プラズマセルの構造

間の流量安定時間をおいている。

## 2.6 分析部

### 2.6.1 分子線強度モニター

分子線強度は、ヌードイオンゲージにより圧力として測定される。イオンゲージは測定時には基板の正面位置に移動し、成長時には基板正面から外れた分子線の当たらない位置に退避できるようになっている。

図 2.10に実際の分子線強度の測定例を示す。イオンゲージの表示値は、すぐに一定値になることはなく、分子線の照射開始と共に上昇して、十数分間かかって一定値に収束する。この原因は次のように考えられる。イオンゲージにはフードがついており、このフードはフィラメントからの輻射熱で高温になっている。照射された分子線はイオンゲージを通り抜けてフードに到達するが、フードが高温なため再蒸発する。そのためイオンゲージ

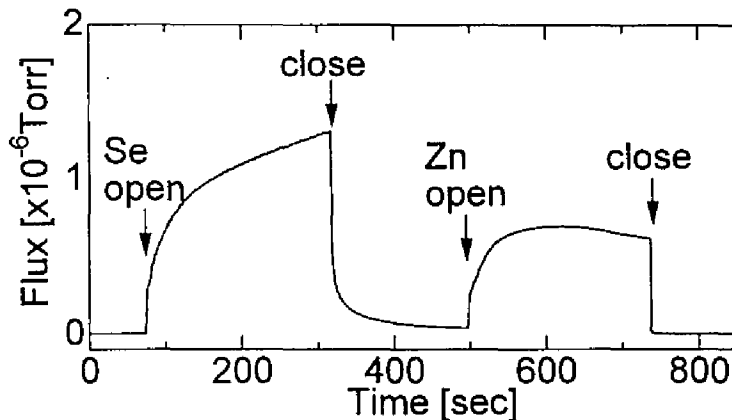


図 2.10: 分子線強度測定中のヌードイオンゲージ指示値の時間変化

は、正面から来る分子線に加えて、フードから再放出される分子線も測っていると考えられる。フードの状態が分子線の照射と共に変わるために、先のような時間変化が観測されたと考えられる。実際、分子線の照射を止めても、直ちに指示は下がらずにゆっくりと減衰する。特に、蒸気圧の高い Se でこの現象が顕著であった。また、Se の照射を止めた後、Zn を数秒間照射するとただちに減衰するなどの現象が観察されていることから、この推測は正しいものと思われる。すなわち、蒸気圧の低い安定な ZnSe 化合物がフード上に生成されるためすぐに圧力値が減衰したものと考えられる。そこで、これらの影響を低減し、測定の再現性を高めるために、測定の順序を固定 (Zn、Se を交互に測定) し、かつ、測定前にフィラメントを一定時間デガス (degas) することにより、フィラメントおよびフードの状態を毎回同じに保つように工夫した。なお、分子線強度は照射開始から 4 分後の値を用いた。また、分子線の測定は、コンピューター制御により自動的に行うようにした。

ところで、ZnSe 系の GSMBE 成長の問題点として、フィラメントの寿命が短いことがあげられる。これは硫化水素や DMSe などの腐食性ガスを用いて成長しているために仕方のないことではあるが、可能ならば、ゲートバルブによってイオンゲージを測定時以外は成長室から切り放し、格納できる機構の採用が将来的には望まれる。

## 2.6.2 四重極質量分析器

本装置には QMS が備え付けられており、成長室の残留ガスや、GSMBE 成長時の成長室雰囲気进行分析することができる。しかし、本装置の QMS 検出器は、分子線強度モニ

ターのように、実際に成長が行われる基板位置に移動することはできない。また、分子線源であるセルから光学的に直接見える位置にないので、分析結果の解釈には十分な注意が必要となる。

例えば、ガスクラッキングセルによる、有機金属原料の熱分解特性を測定する場合を考える。熱分解により生成された、蒸気圧の低い分解種である金属原子などは、液体窒素シュラウドに吸着されてしまい、検出器に到達することはできず、その結果、ほとんど検出されない。一方、排気速度の遅い水素などは、シュラウドに吸着することもなく、また十分に排気しきれないため、実際にガスクラッキングセルから放出される量より多く検出される。さらに、QMS 測定では、本質的に検出器のイオン化フィラメント上でクラッキングが起こるので、全くガスクラッキングセルにおいて熱分解が起こっていなくとも、様々な分解種が検出されてしまう。これらの状況を踏まえたうえで、得られた結果を注意深く解釈する必要がある。

### 2.6.3 反射高速電子線回折装置

本装置は RHEED 装置を備えており、成長中の結晶表面状態をその場で成長と同時に観察することが可能である。本研究では、加速電圧 10 keV の電子線を用いた。蛍光スクリーン上の RHEED 像は、白黒 CCD カメラ (SONY 製 XC-77) を通してテレビモニターに映し出され、また、必要に応じてビデオテープレコーダー (SONY 製 EDV-8000) に記録される。また、RHEED 像を、ビデオ信号処理ボード (photoron 製 FRM-512) を搭載したパーソナルコンピューター (NEC 製 PC-9801UX) により処理することで、回折強度の時間変化などの記録、分析が行えるソフトウェアを作成して用いた。

## 2.7 まとめ

本章では、本研究で用いた結晶成長装置について、特に ZnSe 系 II-VI 族半導体の GSMBE 成長という観点で、技術的な側面に関して説明した。ZnMgSSe 系の結晶成長には、腐食性の高いガス原料を用いることから、耐腐食性を考えた排気系の構成、Al 製ガスケットの採用などを行った。また、エフージョンセルの改良による分子線強度の安定化、蒸気圧の低い有機金属を使用するための原料供給系の工夫、再現性のある分子線強度測定のための測定手順の確立なども行い、ZnMgSSe 系 GSMBE 成長ための装置面における準備を整えた。



## 参考文献

- [1] 高橋清 編著, 分子線エピタキシー技術 (工業調査会, 1984).
- [2] 権田俊一 編著, 分子線エピタキシー (培風館, 1994).
- [3] P. J. Page, D. L. Trimm and P. M. Williams, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I* 1974 20.
- [4] N. J. Shevchick, J. Tejada, D. W. Langer and M. Cardona, *Phys. Stat. Sol. (b)* 57, 245, 1973.
- [5] H. Oniyama, S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai, *J. Cryst. Growth* 93 (1988) 679.
- [6] G. Sato, T. Numai, M. Hoshiyama, I. Suemune, H. Machiba and N. Shimoyama, *J. Cryst. Growth* 150 (1995) 734.
- [7] Hugh Baker, *ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams* (ASM International, 1992).
- [8] H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L340.
- [9] Y. Kawakami, T. Ohnakado, M. Tsuka, S. Tokudera, Y. Ito, Sz. Fujita and Sg. Fujita, *J. Vac. Sci. and Technol. B* 11 2057.



## 第 3 章

# ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御

### 3.1 はじめに

現在のところ、バルク ZnSe 単結晶の成長技術はまだ十分に確立されておらず、高品質な ZnSe 基板の入手は困難である。したがって、ZnSe 系 II-VI 族半導体薄膜の結晶成長においては、ZnSe 基板を用いたホモエピタキシャル (homoeptaxial) 成長ではなく、異なる結晶を基板として用いたヘテロエピタキシャル (heteroeptaxial) 成長とならざるを得ない。ヘテロエピタキシャル成長の基板には、格子定数がほぼ等しく、同様の結晶構造を持つことが求められ、ZnSe に対しては、表 3.1 に示す、Ge および GaAs がその候補として考えられる。格子整合という観点では、Ge は格子不整合 (lattice mismatch) が 0.17% と小さく望ましいものの、Ge は無極性半導体であるため、有極性半導体である ZnSe をヘテロエピタキシャル成長する場合、アンチフェーズドメイン (anti-phase domain) が発生し、結晶性が悪化してしまう [1]。そのため、一般には GaAs が基板として用いられている。

ZnSe/GaAs 系は、それぞれ、II-VI 族化合物と III-V 族化合物という異なる族の化合物間の組み合わせの系、いわゆるヘテロバレント (heterovalent) 系である。ZnSe/GaAs ヘテロバレント界面においては、両者の原子価 (valency) の不整合に起因してさまざまな問題が発生する。中でも、ZnSe/GaAs 界面もしくは界面のごく近傍から発生する積層欠陥が ZnSe 膜中に多数存在することが大きな問題となっている。すなわち、ZnSe 系青色半導体レーザーダイオードの急速な劣化は、この積層欠陥に起因していると考えられている [2, 3]。

格子欠陥は一般に禁制帯中の深い位置に準位を形成し、非輻射再結合中心として働くことが知られている。さらに、既存の欠陥を種として、容易に欠陥が増殖することも知られている。よって、積層欠陥およびそれを種として増殖した多数の欠陥は、励起子の非輻

表 3.1: ZnSe ヘテロエピタキシャル成長の基板

	lattice constant at 300 K (Å)	mismatch (%)	crystal structure
ZnSe	5.6681	0	Zincblende
GaAs	5.6533	0.26	Zincblende
Ge	5.6575	0.17	Diamond

射再結合中心として働き、本来の励起子光物性の発現を妨げる要因となりうる。また、強い光励起下においては、レーザーダイオードの場合と同様に、試料の急速な劣化が起こるために、強励起下における励起子光物性の測定が不可能になる恐れがある。したがって、本研究の目的である高品質 ZnSe 系半導体結晶成長技術の確立においては、ZnSe 系薄膜の成長条件はもちろんであるが、それと同様に ZnSe/GaAs ヘテロバレルト界面の制御も非常に重要となる。

MBE 法のような 300°C 程度の低温成長では界面における熱拡散などはあまり起こらないと予想されるので、界面がどのように形成されるかは、ZnSe 成長直前の GaAs 基板の表面状態と、ZnSe の初期成長過程により支配されると考えられる。そこで、本研究では、GaAs 基板の表面状態を VI 族元素である硫黄 (S) を用いて制御することにより、ZnSe の成長初期過程、ZnSe/GaAs 界面の制御を行い、高品質な ZnSe エピタキシャル膜の実現を目指した。

### 3.1.1 ZnSe/GaAs ヘテロ界面に関する現在の研究状況

ZnSe/GaAs ヘテロ界面を制御することの重要性は以前から認識されていたが、これがレーザー素子の寿命の向上に直接寄与することが明らかになってからは [2, 3]、特に精力的に研究が進められてきた。現在は、GaAs 基板上に GaAs バッファ層をエピタキシャル成長した後、表面を As で安定化し、その後、Zn を先に照射して ZnSe の成長を行えば、積層欠陥密度を大幅に低減できることが見いだされている [4]。この方法をとることにより、寿命 100 時間を越える ZnSe 系青緑色レーザー素子が実現されたわけであるが [5]、GaAs バッファ層や As 安定化面を得るためには、III-V 族、II-VI 族の各成長室を持つ 2 チャンバー MBE システムが必要であり、コストと生産性の観点で問題がある。また、GaAs バッファ層を成長する必要性から、作製可能な素子構造が制限される。

さらに、上述の手法による積層欠陥密度低減のメカニズムは、現在、走査型トンネル

顕微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM) を用いた原子レベルでのその場観察などから解明しようとする努力がなされているが、完全には理解されていない。ところで、理論的には、界面での電荷の中性を保つために、界面において、Zn-As 結合と Se-Ga 結合が同数あることが必要とされるが [6]、ここで行われている As で安定化した表面に、Zn を先に供給するという方法は、Zn-As 結合が大部分を占めることが予想され、理論と矛盾しているようにも思える。

これらの状況を考えると、従来とは異なった観点からの、ZnSe/GaAs ヘテロ界面制御の取り組みが重要になるものと思われる。

### 3.1.2 本研究の位置づけ

本研究では、ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御を、GaAs バッファ層を用いることなしに GaAs 基板の表面状態を制御することで実現することを目指す。表面状態の制御については、VI 族元素 S 系の処理を用いることにする。その理由は以下のとおりである。

1. S は GaAs と反応性もあり、また一方で、表面を終端化、安定化する働きも持っているため、積極的な表面の制御という観点で都合がよい。
2. S ならば、II-VI 族半導体の構成元素であるため、成長膜へ混入したとしても、電氣的、光学的に悪影響を与える不純物とはならない。
3. 成長に使用する S 原料を用いて、成長の直前に成長チャンバーでその場処理を行うことも可能である。

本研究では、S 処理として、ウェットプロセスである硫化アンモニウム処理とその場ドライプロセスである硫化水素処理について検討した。S 処理により、ZnSe/GaAs ヘテロ界面を制御し、GaAs 基板上に高品質な ZnSe 系薄膜の成長を実現することは、コスト、生産性を改善するだけでなく、再成長を必要とする素子構造の作製を可能にするなどの応用へも展開することが可能である。また、本研究から得られた知見から、積層欠陥発生の機構や、その抑制の方法を見いだすことも期待できる。

## 3.2 GaAs 基板の硫化アンモニウム処理

硫化アンモニウム溶液により GaAs 表面を処理することにより、表面状態を安定化できることは 1988 年に南日らによって初めて報告された [7]。これは、GaAs 表面が S で終端されることにより、表面の未結合手が安定化され、表面酸化や表面準位の形成が抑えら

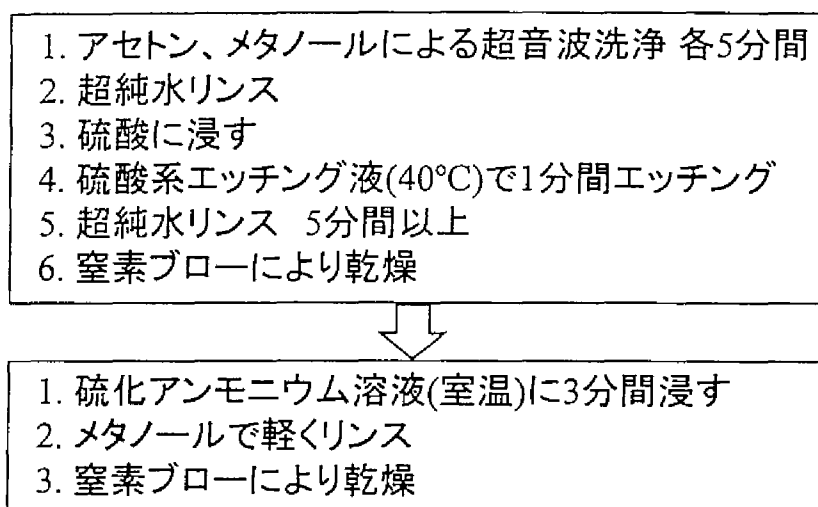


図 3.1: 硫化アンモニウム溶液処理の手順。

れるためと考えられている。その結果、PL 発光効率の増大、ショットキー障壁におけるバンドピンニングの緩和などがもたらされる。

本研究室の呉らは、この硫化アンモニウム処理した GaAs 基板上に、ZnSe をジメチル亜鉛 (dimethyl zinc, DMZn)、ジメチルセレン (dimethyl selenide, DMSe) を用いてガスソース分子線エピタキシャル (gas source molecular beam epitaxial, GSMBE) 成長した場合、通常の熱酸化膜除去処理をほどこした GaAs 基板上への成長に比べ、成長の早い段階からの 2 次元成長、光学特性の向上、結晶性の向上などが見られることを報告している [8]。本研究では、この処理方法を Zn、Se 原料を用いて成長する分子線エピタキシャル (molecular beam epitaxial, MBE) 成長 ZnSe について適用することを試みた。

### 3.2.1 表面処理

図 3.1 に硫化アンモニウム処理の手順を示す。GaAs 基板は有機溶媒 (アセトン、メタノール) による超音波洗浄に続いて、40°C の硫酸系エッチング液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O}=5\text{:}1\text{:}1$ ) による 1 分間のエッチングによって表面損傷層が除去される。次に、超純水の流水中で 5 分程度かけて洗浄される。洗浄中に GaAs 表面に酸化膜が形成されるが、これが表面を汚染から保護する働きをする。洗浄終了後、窒素ブローにより乾燥させる。その後、硫

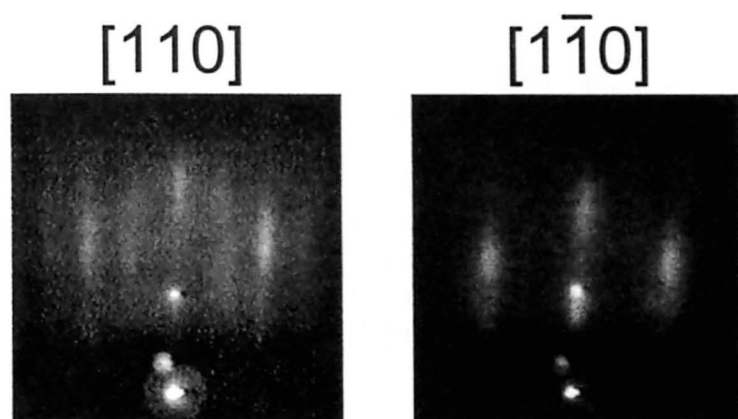


図 3.2: 硫化アンモニウム処理を行った GaAs 基板からの RHEED。

化アンモニウム溶液 ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ) に 3 分間浸し、硫化アンモニウム処理を行った。表面に形成されている酸化膜は硫化アンモニウム溶液により除去されるので問題ない [9]。また、GaAs 自体も、硫化アンモニウム溶液によりごくわずかではあるがエッチングされることが報告されている [10]。処理後は、メタノールを用いて軽く洗浄した後、窒素ブローにより乾燥させた。基板の固定には、第 2 章で述べた、板バネを用いたホルダーを用いた。

図 3.2 に基板を成長室に導入し、 $400^\circ\text{C}$  20 分間の熱処理を行った後の RHEED パターンを示す。導入直後は、ややぼんやりしたストリークパターンが見られるが、熱処理後には、図に示すように、ストリークパターンははっきりとし、さらに、 $(2\times 1)$  表面再構成を示す [11]。この  $(2\times 1)$  構造は、各種の実験結果から、図 3.3 に示すような Ga と結合した表面の S が二量体 (dimer) を形成した表面に対応したものだと考えられている [12, 13]。熱処理には、不安定な As-S 結合を除去し、表面を Ga-S 結合のみにさせるという働きがある [14]。

さて、図 3.2 において、ストリークパターンはやや太くぼやけた感じになっている。このことから、表面の平坦性はそれほど高くはないことがうかがえる。また、 $\times 2$  構造のストリークがまっすぐではなく、折れ曲がった構造になっている。呉らは、これを図 3.4 のようなファセット構造の存在によるものであると報告している [8]。

### 3.2.2 ZnSe の成長

前述の硫化アンモニウム処理した GaAs 基板を用いて、ZnSe の MBE 成長を行った。成長条件を表 3.2 に示す。成長の開始方法としては、Zn を先に照射した場合と、Se を先

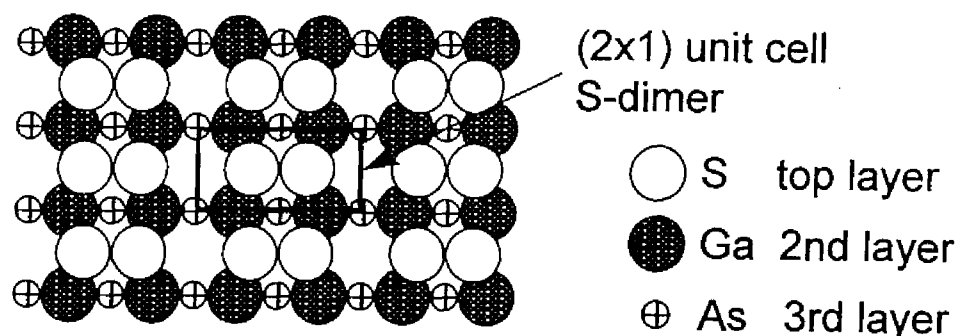


図 3.3: S 終端された GaAs 表面の原子配置モデル。

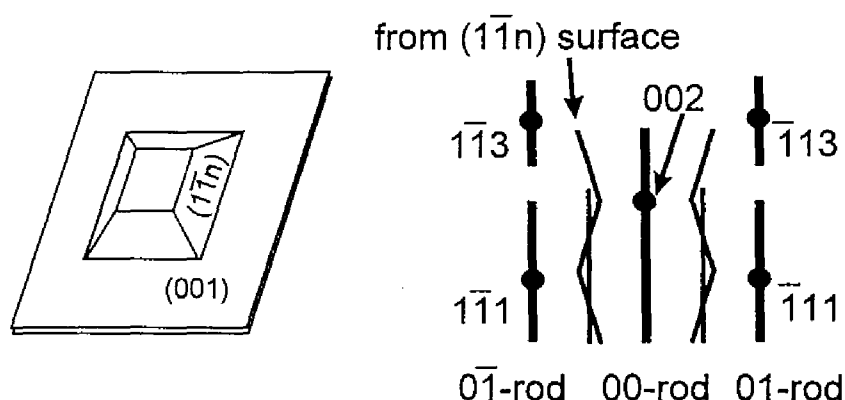


図 3.4: RHEED パターンから予測されるファセット構造。

に照射した場合とを試みた。どちらの場合も、成長はほぼ同様の次のような傾向をたどった。まず、成長開始直後は、RHEED パターンはスポット状になる。このとき、RHEED スペキュラースポットの強度振動は見られない。成長が進むにつれ、スポット状の RHEED パターンは徐々にストリーク状になり、成長開始から 2 分後 ( $150 \text{ \AA}$  成長後) には、ほぼきれいなストリークパターンとなる。このパターンは成長前の GaAs 基板のストリークパターンよりも細く、はっきりしたものであった。この状態で、Se のみを照射して 1 分間程度成長中断を行った後に、ZnSe の成長を再開すると、10 周期程度で減衰する RHEED 振動が観察された。RHEED 振動が減衰した後でも、上述の成長中断を行えば、何度でも振動を観察できる。



表 3.2: Zn(S)Se の成長条件

Substrate temperature	300 °C
Zn beam intensity	$5 - 7 \times 10^{-7}$ Torr
Se beam intensity	$1 - 3 \times 10^{-6}$ Torr
H <sub>2</sub> S flow rate	0 - 20 $\mu$ mol/min
H <sub>2</sub> S cracking temperature	950 °C

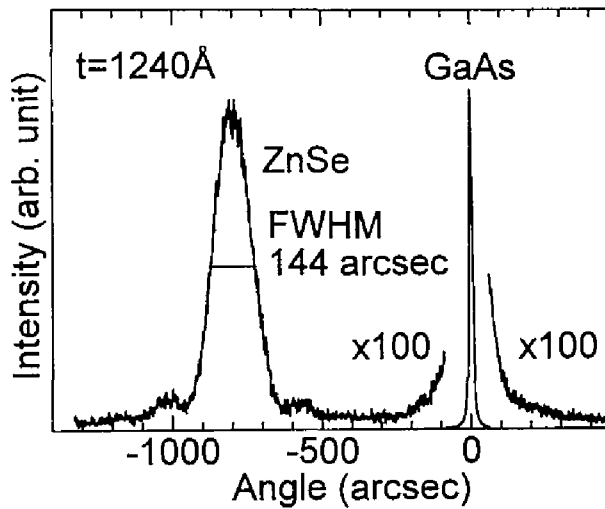


図 3.5: 硫化アンモニウム処理 GaAs 基板上コヒーレント成長 ZnSe の XRC。

以上の結果から、成長開始直後は、3 次元的な成長が起こっていることがわかる。成長が進むにつて、3 次元核が融合して表面全体を覆い、徐々に平坦化が起こる。およそ、150Å 程度成長したところで、平坦化が平衡に達した状態になるものと推察される。

GaAs 基板上 ZnSe の臨界膜厚は 1500Å 程度と言われている。そこで、ZnSe を臨界膜厚以下の 1240Å 成長して、結晶性の評価を行った。X 線ロッギングカーブ (XRC) を図 3.5 に示す。有限の厚さを持つ理想結晶からの X 線回折半値幅は、Scherrer の式として知られている [15]。

$$B = \frac{0.9\lambda}{2t \cos \theta_B}$$

ここで、 $\lambda$  は X 線の波長、 $t$  は薄膜の厚さ、 $\theta_B$  は Bragg 角である。今回の測定に対する値、それぞれ 1.5405 Å、1240Å、32.80° を代入すると、141 秒となる。これは、測定誤差の範

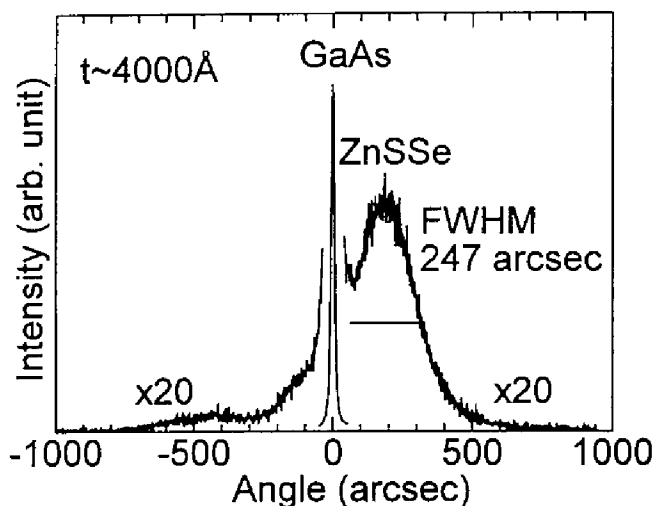


図 3.6: 硫化アンモニウム処理 GaAs 基板上 ZnSSe/ZnSe 構造の XRC。

図でほぼ実験値と一致しており、高い結晶性の ZnSe 膜が成長していることを示唆するものである。ただし、この程度の膜厚では、理想結晶でも 100 秒以上の半値幅の値をとってしまうので、詳細な結晶性の評価を X 線回折から下すことは難しい。

### 3.2.3 ZnSSe/ZnSe の成長

ZnSe の場合には臨界膜厚の制限があるために、XRC から結晶性を評価することは難しい。そこで、ZnSe を数百 Å 程度成長した上に、格子整合した ZnSSe を厚く成長し、その膜の結晶性を評価することにより、基板処理の効果を調べた。

成長した ZnSSe(4000 Å)/ZnSe(200 Å)/GaAs 構造の XRC を図 3.6 に示す。S 組成は、7% であり、GaAs 基板上に成長温度でほぼ格子整合している。この S 組成の ZnSSe の臨界膜厚は、少なくとも  $2\mu\text{m}$  以上と見積もられるので、格子緩和の心配はないと考えられる。ZnSSe 膜の回折半値幅は、250 秒程度であった。一方、Sherrer の式を用いて、厚さ 4000 Å の理想結晶の半値幅を求めると、50 秒となり、実験値とは 200 秒も差がある。半値幅の増大の原因として、成長中の組成の変動と、結晶欠陥の二つが考えられる。

組成の変動、すなわち、薄膜における結晶格子のコヒーレント度と、多数の欠陥の導入を意味する、結晶の各部における配向のずれ、すなわちモザイク度とを分離するには、二軸の精密な X 線回折測定を行えばよいのであるが、今回は測定を行うことができなかった。

表 3.3: エッチピットのエッチング条件

Etchant	0.24vol% Br-CH <sub>3</sub> OH
Time	30 sec
Temperature	0°C

そこで、まず最初に、組成の変動の可能性を考え、組成の変動を抑えるために、第2章に述べたエフュージョンセルの改良を行い、分子線強度の安定性を高めるなどを行った。しかし、半値幅はほとんど変わらず 200–300 秒のままであった。このことから、X 線回折半値幅の増大は、主に後者の、結晶欠陥に起因したものと予想した。

結晶欠陥の密度を容易に評価する方法として、エッチピット法がある。鎌田らは、ZnSSe 系材料の欠陥を、Br-CH<sub>3</sub>OH 混合溶液により評価できることを報告している [16]。そこで、この溶液を用いて、成長した試料のエッチピット密度の測定を試みた。表 3.3 の条件でエッチングを行った結果、荒れた表面が得られた。これは、ほぼ全面がエッチピットにより覆われていて、計数が不可能なほどの状態であると考えられる。粗い見積もりであるが、エッチピット密度は少なくとも  $10^8 \text{cm}^{-2}$  以上あると思われる。このことから、XRC 半値幅の増大は、結晶欠陥に起因するものであると結論した。

### 3.2.4 硫化アンモニウム処理の問題点

最近、2 チャンバー MBE を用いることにより、非常に平坦かつ表面のストイキオメトリが制御された GaAs 表面上に ZnSe を成長することが可能になり、GaAs 表面状態と ZnSe 膜の特性の関係が、報告され始めている。どの研究機関にも共通して報告されていることは、Se を先行して照射して、ZnSe を成長した場合には、膜には多数の積層欠陥が導入され、結晶性が悪化することである。その機構は十分明らかになっていないが、Ga と Se の反応性が強く、界面において Ga<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 化合物が形成されてしまうことや、それに関連したことと思われるが、ZnSe が 3 次元成長するため、その 3 次元核の接合時において欠陥の生成が起こるなどが提案されている [17]。

硫化アンモニウム処理された GaAs 表面は、大気中ですら長時間にわたって安定性を維持する。言い換えれば、表面が非常に不活性になったものである。本来ならば、Ga 面上に S が付着した表面には、Zn が結合しなければならない。ところが、表面が安定なために、Zn が飛来しても安定な化学結合を形成することができず、そのために 3 次元成長が起こるものと考えられる。その結果として、積層不整が多数発生しているのではないか

と推察される。

次に、表面の平坦性という観点を考えてみると、ストリークパターンが太く、表面にファセット構造ができているということが RHEED 観察から分かっている。さらに、最近、Tsukamoto らは、硫化アンモニウム処理した GaAs 表面の STM 観察を行い、表面には数分子層程度の高さではあるが、かなりの凹凸があることを報告している [18]。彼らはこれを硫化アンモニウムによるエッチング作用によるものと考えている。このような凹凸のある表面上に ZnSe を成長した場合、ZnSe は凹凸のうち、ある特定の性質を持った箇所にとりつくと言われ、予想される。(例えば、ある面方位が現れている領域や、S 終端が正しく行われていない部分など考えられる。) そのため、3 次元成長になりやすく、結果として積層不整が発生してしまうとも推察される。

このように硫化アンモニウム処理は、表面の不活性化という観点で、GaAs 系デバイスに関して大きな効果を上げているが、ZnSe/GaAs のヘテロエピタキシーに関しては、3 次元成長を引き起こす要因があり、実験的にも、結晶性の悪化が観察されている以上、望ましい方法とは言えないことが分かった。

一方、 $\text{DMZn} + \text{H}_2\text{S} + \text{DMSe}$  を原料として用いた GSMBE 成長 ZnSSe/ZnSe 構造では、ZnSSe 層からの X 線回折半値幅は数十秒程度と理想結晶に非常に近い値となり、今回の GSMBE 成長の場合と対照的である [19]。その機構は不明であるが、Zn と Se を用いる MBE と DMZn と DMSe を用いる GSMBE との成長モードの違いが、このような結晶性の違いを生んだものと考えられる。

### 3.3 GaAs 基板の硫化水素処理

これまでの研究で、硫化アンモニウム処理は、ZnSe の MBE 成長に対しては良い結果が得られないことが明らかになった。その理由として、3 次元成長核の融合時の積層不整の発生を考えた。そして、2 次元成長が行われない原因として、次の 2 点が考えられることを述べた。

1. S 終端 GaAs(2×1) 面は安定であり過ぎるために、2 次元成長核が形成されず、3 次元成長を誘発する。
2. 表面に存在する多数の凹凸が、3 次元成長を誘発する。

もし、1. が要因であるとする、(2×1)S 終端面とは異なる新しい表面を基板処理により得ることが解決につながるだろう。また、2. が主要な要因だとすると、平坦性に優れ

た GaAs 表面を基板処理により実現することが重要となる。そこで、本研究では、硫化水素を用いたその場ドライプロセスによる S 処理を新たに試みた。硫化水素処理による、GaAs 表面処理に関しては、1980 年頃から研究がなされているが [20, 21]、デバイス応用的な観点であり、ヘテロエピタキシーのための基板処理という観点からはなされていない。また、表面の平坦性に関する議論もなく、さらに、基本的には (2×1) 表面と (1×1) 表面しか報告されていない。

硫化水素処理においては、硫化水素ガスの流量、処理温度、処理シーケンスなど、処理方法に関して大きな自由度がある上に、それらを RHEED によるその場観察により制御して行うことが可能である。よって、各種の準安定な表面構造を得ることが可能であるものと思われる。また、硫化水素ガスは、化学的に反応性が高いので、表面のクリーニングやエッチングによる表面平坦化などの作用も期待される。

### 3.3.1 表面処理

GaAs 基板は、通常のエッチング処理を行った後、In はりつけによって基板ホルダーへと固定され、装置内に導入した。成長室に導入した後、基板は 300°C に加熱され、脱ガスされる。その後、 $4 \times 10^{-7}$  Torr の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス (クラッキングしない) を照射しながら、基板温度の昇温を開始し、熱処理を開始した。

成長室に基板を導入した時点から、基板温度が 500°C 以下では、同心円状のハローパターンが現れる。ハローパターンはアモルファスに対応すると考えられ、これは基板洗浄時に形成された表面酸化膜によるものだと考えられる。基板温度の上昇と共に、ハローパターンの強度は若干減少し、その代わりにかすかではあるが (1×1) ストリークパターンが徐々に現れる。これは、加熱により、徐々に酸化膜が蒸発し、薄くなっていくことに対応したものと考えられる。

基板温度が、580°C 以上になると、RHEED パターン明るさは急速に増大し、図 3.7(a) に示すようなアローヘッド状のスポッティーパターンとなる。スポッティーパターンは、表面に大きな凹凸があることを意味している。この表面が現れたと同時に、直ちに基板温度を下げて、大気中に取り出して測定した AFM 観察像を同図に示してある。表面は波打った凹凸を持った形状であり、観察された RHEED パターンと一致する。凹凸の高低差はおよそ 20 Å であった。AFM からは表面の形状のみしか知ることができないので、この表面が部分的に残存した酸化膜なのか、酸化膜はすでに除去されており、GaAs 自体が波打っているものなのかを判別することはできない。

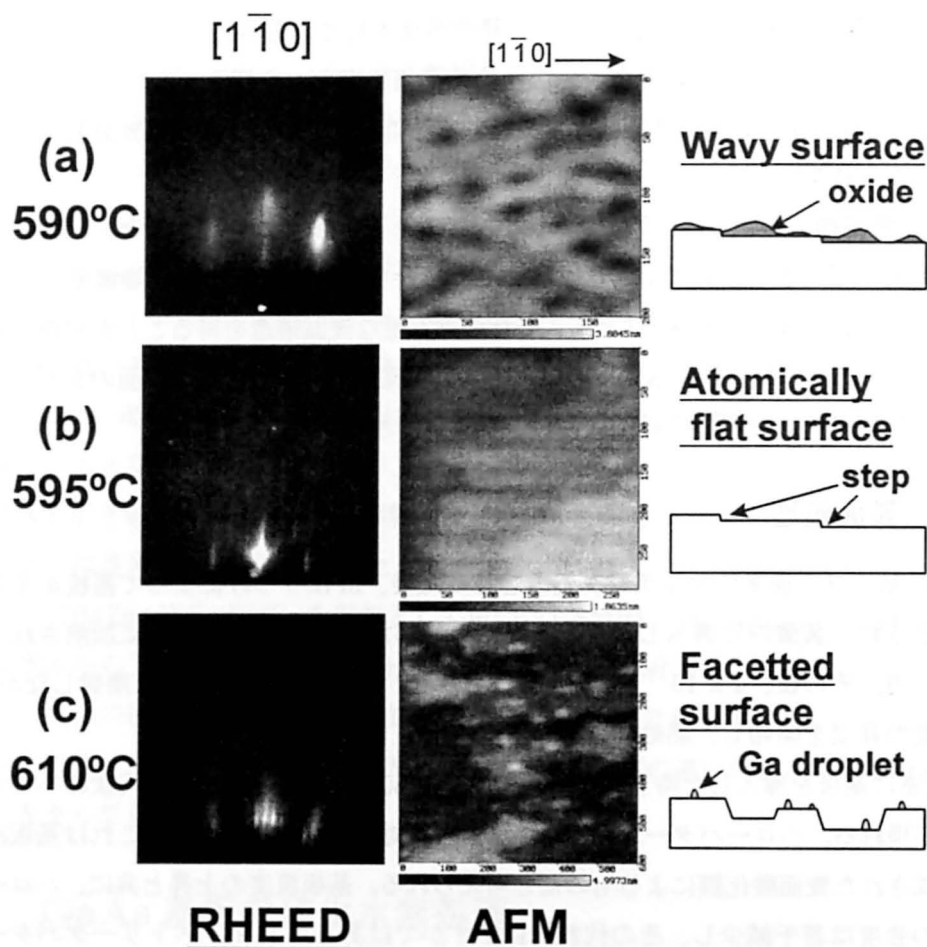


図 3.7: 硫化水素雰囲気下で GaAs 基板を熱処理していったときの *in situ* RHEED パターンの変化およびその表面の *ex situ* AFM イメージ。

このスポッティーパターンを示す表面は、安定ではなく温度を一定に保っていても、十数秒程度でパターンは変化する。そのパターンを図 3.7(b) に示す。(4×3) の再構成を伴った非常に明るいストリークパターンとなる。また、非常に明るいスペキュラースポットと、ラウエゾーン回折も観察できる。AFM 観察像を同図に示す。原子層レベルで完全に平坦な得られていることが分かる。図中、3ヶ所にステップが見られるが、その高さはおおよそ 3Å と GaAs の格子定数の半分、すなわち一分子層 (monolayer, ML) の高さに対応している。明るいストリークパターンやラウエゾーン回折の観察は、このような超平坦

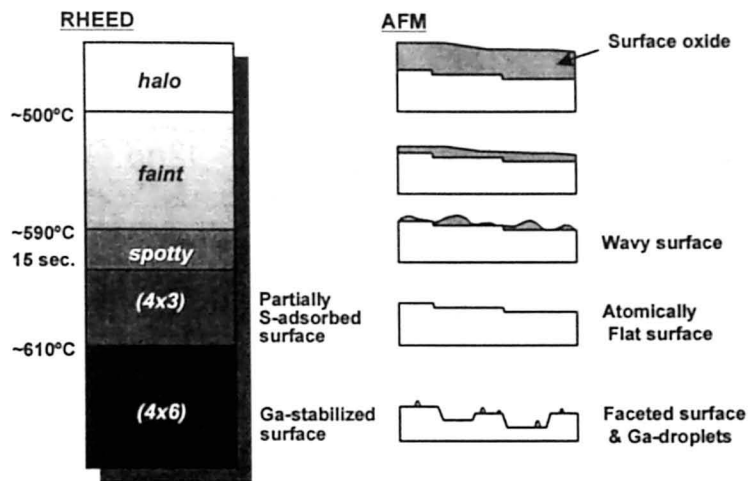


図 3.8: 硫化水素雰囲気下で GaAs 基板を熱処理していったときの表面のまとめ。

な表面に対応したものである。

上述の超平坦な表面は比較的広い温度領域で安定に存在する。しかし、基板温度を 610°C まで上げるにより、再びパターンは変化する。図 3.7(c) にそのパターンを示す。シャープだったストリークはアローヘッド状に広がったものになり、また表面再構成も (4×6) へと変化する。Ga 面が (4×6) 表面を示すという報告があり [22]、610°C という高い基板温度を考えれば、蒸気圧の高い As が脱離していることは十分予想されるので、本研究で得られた、(4×6) 面は Ga 面と考えてよいと思われる。なお、この (4×6) 表面は、(H<sub>2</sub>S を照射したまま) 基板温度を 300°C 程度に下げると、(2×6) 表面へと変化する。AFM 観察像から、この表面はファセット状になっていることがわかる。すなわち、高さの異なる、[1 $\bar{1}$ 0] 方向に発達した小領域により表面が構成されている。なお、一つ一つの小領域は、原子レベルで平坦になっているようである。[1 $\bar{1}$ 0] 方向に発達した構造のために、[1 $\bar{1}$ 0] 方向でアローヘッド状のパターンが観察されていたのである。また、多数の高さ 40Å 程度の小突起が観察される。先にも述べたように、これは GaAs 表面から As が脱離し、表面が Ga 過剰表面になっていると考えられるので、これらは Ga 液滴である可能性が高いと思われる。

図 3.8 に、硫化水素処理により得られた表面の構造をまとめた。前にも述べたように、GaAs 基板の H<sub>2</sub>S 処理は、以前から報告されているが [20, 21]、本研究のような (4×3) や

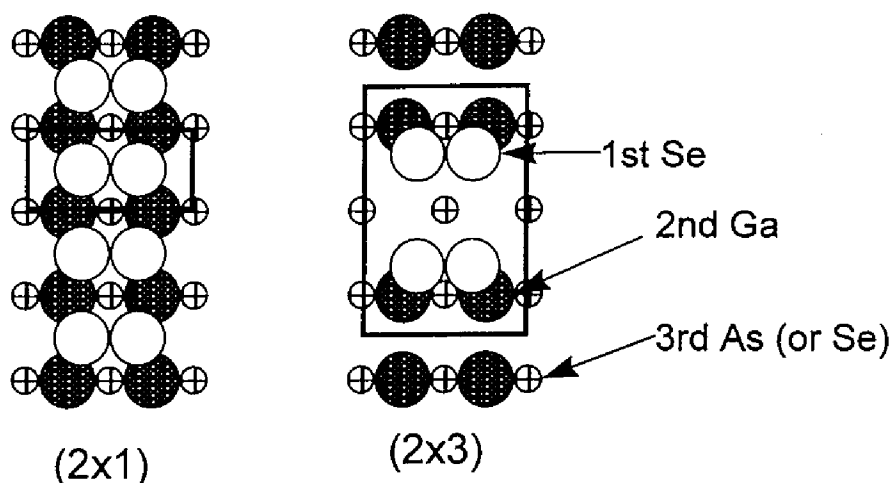


図 3.9: Se 吸着した GaAs(2x3) 表面の原子配置モデル。

(2x6) 表面が観察された報告例はない。以下、得られた表面構造について考察する。

Se の吸着した GaAs 表面の表面再構成に関しては Takatani らの報告がある [23]。彼らは、GaAs 表面への Se 分子線の照射および超高真空中での加熱により、可逆的に、(4x3)、(2x3)、(2x1) 構造が得られることを報告している。Se 照射により、構造は右向きに変化し、真空中の加熱により左向きに変化する。(2x1) 構造は、S 終端 (2x1) 構造と同様な Se ダイマー列によるものだと考えられている。さらに、最近、Shigekawa らは、Se 吸着 GaAs (2x3) 構造を STM により観察し、図 3.9 のような構造を提案している [24]。(4x3) 構造に関しては、構造のモデルは提案されていないが、(2x3) 類似の構造であるとは推察されよう。Se が吸着した GaAs 表面と、S が吸着した GaAs 表面とを同じように考えて良いかどうかは、議論もあるが、同じ VI 族ということから類推すると、本研究の (4x3) 表面も、図 3.9 に準じた構造ではないかと思われる。

Tsukamoto らは、非常に注意深く用意した GaAs 表面に S 分子線を照射し、その後、長時間のアニールをすることにより、(2x6) 表面が得られることを見だし、STM によりその表面構造を解析した [18]。表面は、S がダイマー列を形成しているというものであり、基本的には、硫化アンモニウム処理の (2x1)S 終端面と同様のものである。ただし、ちょうど 5 個おきに、欠損ダイマーが 1 個存在しており、x6 構造を示している。彼らは、エレクトロンカウンティングモデルや第一原理計算を行うことにより、この (2x6) 表面が、真に安定な S 終端 GaAs 表面であることを提案している [18, 25]。今回の実験で得られた、(2x6) 表面が、Tsukamoto らの提案する (2x6) 表面と等価なものかどうかを確認するために、次の様な実験を行った。まず、超真空中で注意深く GaAs 基板の酸化膜除去を行う。



その場合、As 抜けの少ない、 $(4\times 6)$  Ga 表面が得られる。その後、基板温度を  $300^{\circ}\text{C}$  に降温し、 $\text{H}_2\text{S}$  を照射した。 $\text{H}_2\text{S}$  の照射の前後で、表面再構成が、 $(4\times 6)$  から  $(2\times 6)$  に変化することが確認され、表面構造の変化が、 $\text{H}_2\text{S}$  との反応によることが示された。また、表面組成をオージェ電子分光により分析したところ、硫化アンモニウム処理の  $(2\times 1)$  S 終端面とほぼ同じ表面組成、つまり、Ga 表面が S で終端された表面組成を有していることが分かった。(S 被覆率の  $6/6$  と  $5/6$  の違いまでは見分けることは精度的に難しかった。) よって、本研究で得られた  $(2\times 6)$  表面は、Tsukamoto らの提案する S 終端面と考えられる。

以上を整理すると、次のようになる。超平坦な  $(4\times 3)$  表面は、本節の最初で意図した、 $(2\times 1)$  以外の表面を得ることと、平坦な表面を得ることの両者を同時に満たす表面である。 $(2\times 6)$  表面は、硫化アンモニウム処理により得られた  $(2\times 1)$  表面よりさらにエネルギー的に安定な S 終端面であり、 $(2\times 1)$  以外の表面を得るということは、満たしているが、表面はファセットティングを起こしており、また、As 抜けによる Ga 液滴と思われるものも観察されることを考えると、表面平坦性という点は満足していない。

### 3.3.2 ZnSe の成長

#### ( $1\times 1$ ) 表面上への成長

まだ表面が酸化膜におおわれているものと推察される、暗い  $(1\times 1)$  ストリークを示す GaAs 表面上に成長を行った。Zn と Se のシャッターを同時に開け、成長を開始したが、成長開始後数十秒間は、ほとんど RHEED パターンに変化は見られず、暗いストリークのままであった。1 分程度経過するとストリークからスポット状の若干明るいパターンへと変化し、その後、10 分間程度成長するとややストリークパターン状になってきたが、双晶スポットのようなものが現れていた。その後、数十分間成長を行ったが、硫化アンモニウム表面上に成長した場合のような、良好なストリークにはならなかった。

このことから、次のような現象が起こっているものと考えられる。表面に酸化膜が残っていたために、最初は Zn や Se の付着係数が極端に低く、結晶成長が起こらない。しばらくして、3 次元核が表面で形成され、その核が成長することで、3 次元成長が起こる。双晶スポットはあるもののストリークパターンが形成されたことは、酸化膜の表面がある程度 GaAs 基板の結晶格子の周期性を反映しているために、ZnSe が配向して成長したものと考える。

得られた ZnSe 膜の XRC を測定したが、ZnSe のピークは得られず、膜の結晶性は非常に悪いことが分かった。

### (4×3) 面上への成長

Se を先に照射して、(4×3) 表面上に ZnSe の成長を行った場合には、Se 照射後 (2×1) 様のパターンとなり、成長開始後は、一時的にスポット状になってからストリークへと回復するという、硫化アンモニウム処理 (2×1) 面への成長とほぼ同様の傾向が得られた。

一方、Zn を先に照射した場合には、若干×4 構造が明るくなるような兆しはあるものの、表面構造にほぼ変化は見られなかった。さらに、成長開始直後もほとんどストリークを崩すことなく成長が進んだ。唯一、この成長シーケンスの場合に限って、基板処理後から成長終了までのすべてにわたって、ストリークパターンおよびスペキュラースポットが明確に現れていた。そこで、スペキュラースポットの強度変化を試みに記録したところ図 3.10 の結果が得られた。成長開始直後から、数周期にわたって RHEED 振動が観測されている。これは今までの基板処理ではまったく観察されなかった現象である。さらに、ZnSe の成長における VI/II 比を適当な値にすることにより、その持続数が増加することが分かった。図 3.11 に、VI/II 比を 2.5 にした場合の、成長開始直後の RHEED 振動を示す。40 周期以上にわたって、非常に安定した RHEED 振動が観察されている。

### (2×6)S 終端面上への成長

(2×6)S 終端面への ZnSe の成長は、基本的に硫化アンモニウム処理 (2×1)S 終端面上への成長と同様であった。これは、基本的に (2×6) 構造は、Ga 表面が S により終端され、その S がダイマーを形成しているという点で (2×1) 構造と同等な面であり、成長という観点では、(2×1) と同じ性質を有しているためだと思われる。また、成長前の GaAs 表面の構造に関しても、一つ一つのテラスは平坦であるものの、ファセットが現れており、表面に凹凸があること、また、Ga 液滴が存在することを総合すると、3 次元成長を誘発する要因がこの表面にはあることが推察される。

### 成長モードの検討

以上の結果において、(1×1) 表面は酸化膜が残っているものと考えられ、得られた ZnSe 膜の結晶性も著しく悪いために、これは除外して、(4×3) および (2×6) 表面上への ZnSe の成長モードの違いをここで考察する。

(4×3) 表面上に、Se を先に照射した場合には、RHEED パターンは (2×1) 様に変化し、その後の成長は硫化アンモニウム処理基板上の成長と同様な挙動を示す。また、(2×6) 表面上の場合は、先行照射に関わらず、同様であった。ところが、(4×3) 表面において、Zn

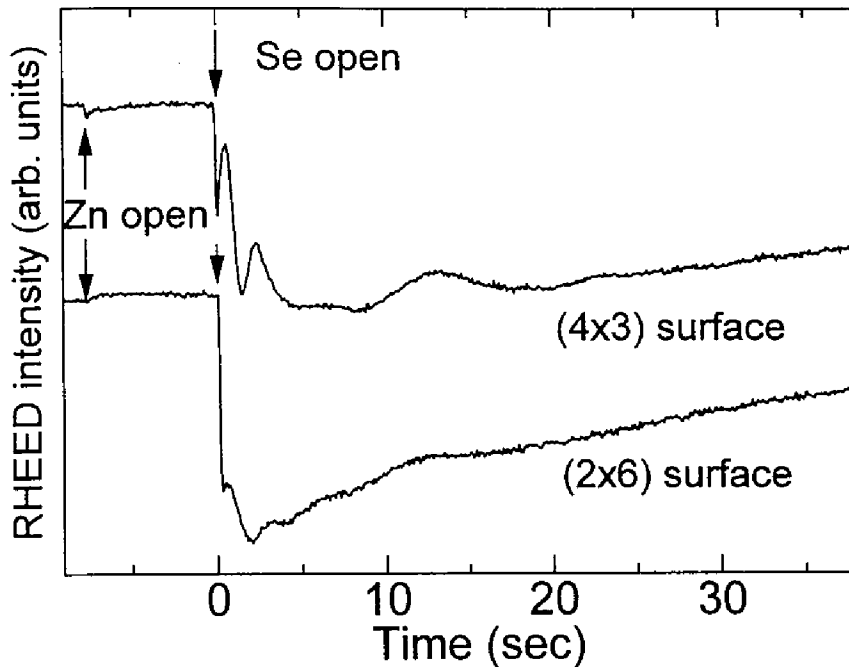


図 3.10: 硫化水素処理によって得られた GaAs 基板 (4×3) 表面および (2×6) 表面に Zn から照射開始してはじめた ZnSe 成長開始直後の RHEED スペキュラースポット強度の変化。

を先に照射して ZnSe の成長を行った場合のみ、従来まったく観察されなかった成長直後からの 40 周期以上の RHEED 振動が観察された。

ZnSe と GaAs のヘテロバレント界面を考えて、この理由を考察する。(2×1) は完全に、(2×6) は 5/6 の割合で表面が S 終端されている。その表面がそのまま保たれた、つまり、成長時において、原子の脱離、交換などが行われずとして、ZnSe が成長したとすると、これらの場合、図 3.12 のような界面が形成されると考えられる。この場合、界面には S-Ga(もしくは Se-Ga) ボンドのみが存在し、そのために界面において過剰な電子が存在し、電荷の中性が保たれない。一方、(4×3) 表面は、前述したように S が部分的に GaAs 表面に吸着した図 3.9 のような構造であると推察される。この表面が保存されたまま、ZnSe が成長した場合、Zn-As と S-Ga もしくは Se-Ga ボンドが適当に混ざりあう状況が実現される。すなわち、電荷が中性か、少なくとも前者の場合よりも中性に近い状態の界面が形成されると考えられる。このような、界面の電荷のバランスが、良好な二次元成長を可能にし、成長初期からの RHEED 振動の観察を可能にしたものと推察される。

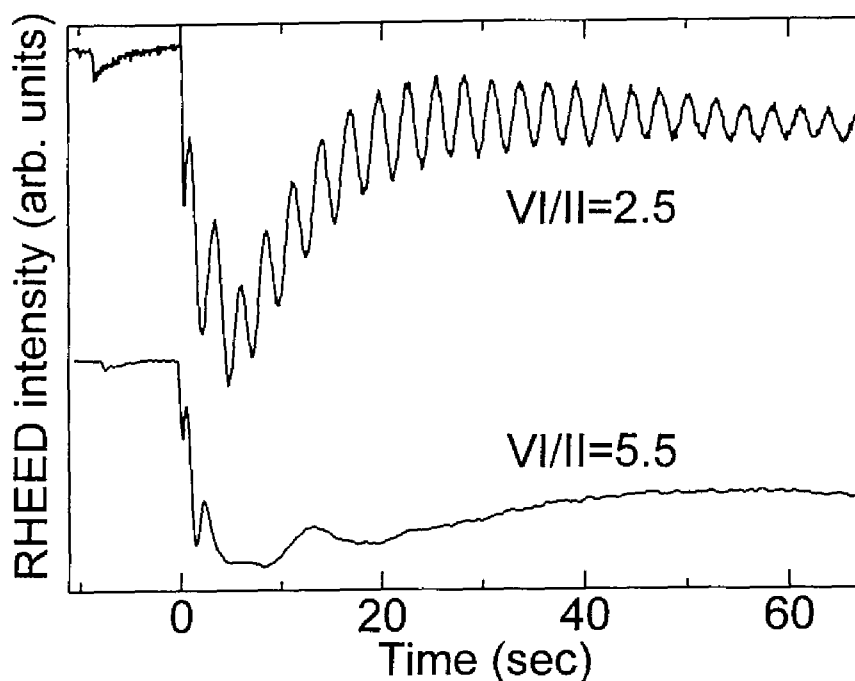


図 3.11: ZnSe の成長条件を変えた場合の、GaAs 基板 (4×3) 表面に Zn から照射開始してはじめた ZnSe 成長開始直後の RHEED スペキュラースポット強度の変化。

surface/ sequence	FWHM of XRC (arcsec)	4.2 K PL free/SA	4.2 K PL free/bound	EPD (cm <sup>-2</sup> )
(4×3)/Se	180	117	1.3	> 10 <sup>8</sup>
(4×3)/Zn	68	790	4	~ 10 <sup>6</sup>
(2×6)/Zn	133	140	2	~ 10 <sup>6</sup>

表 3.4: ZnSSe/ZnSe 構造の特性

### 3.3.3 ZnSSe/ZnSe の成長

次に、硫化水素処理の効果を評価するために、硫化アンモニウム処理の時と同様に、ZnSSe/ZnSe 構造を作製した。表 3.4 に、基板表面と成長開始シーケンスを変えたときの、XRC 回折半値幅、4.2 K PL における、バンド端の自由励起子発光と深い準位からの発光の比、および自由励起子発光と中性ドナー束縛励起子の発光強度比、エッチピット密度を示す。ZnSe の成長開始直後から RHEED 振動が現れる (4×3) 表面上の Zn 照射先行の場合が、三つのなかで、最も良好な特性を示している。

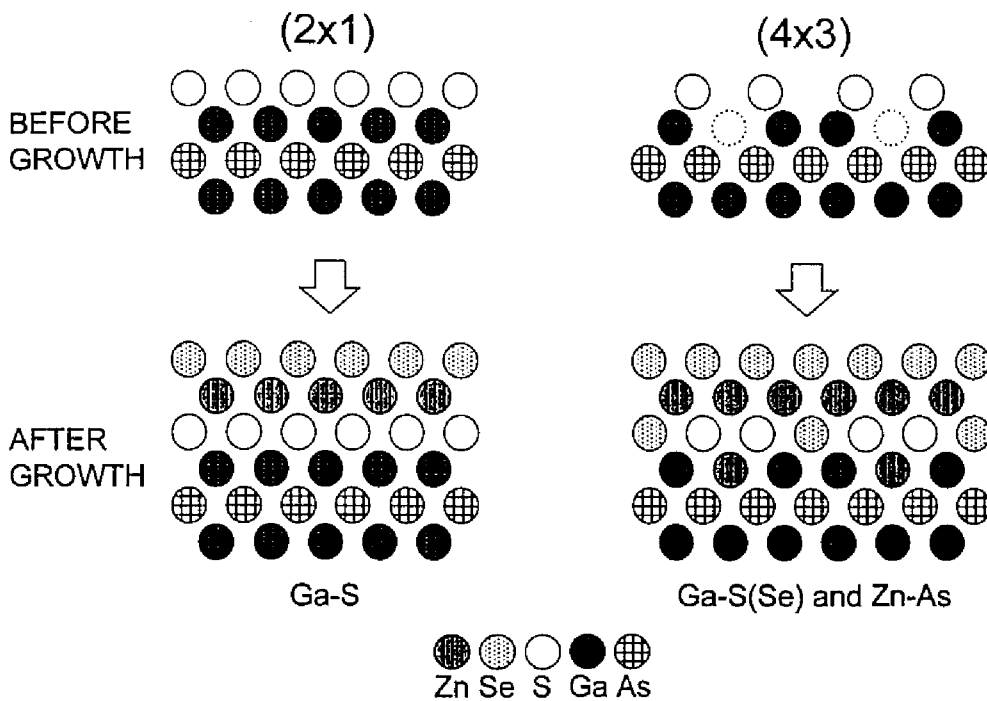


図 3.12: ZnSe/GaAs ヘテロバレント界面のモデル。

### 3.4 まとめ

本研究では、GaAs 基板の表面を S 処理することにより、ZnSe/GaAs 界面を制御し、高品質な ZnSe 系薄膜の成長実現を目指した。まず、硫化アンモニウム処理を行ったが、得られた ZnSSe/ZnSe 構造からの X 線回折は非常にブロードであり、良好な結晶が得られないことが分かった。エッチピット密度を測定したところ、 $10^8 \text{cm}^{-2}$  以上であり、多数の格子欠陥が含まれていることが判明した。この理由としては、成長初期において ZnSe が 3 次元成長していることが考えられる。その原因として、硫化アンモニウム処理により得られる S 終端 (2x1)GaAs 表面が本質的に、2 次元成長に好ましくないこと、また、表面の平坦性が不十分なため、3 次元成長が起こっていると考えた。

これらの問題を解決するために、硫化水素を用いたその場プロセスによる S 処理を試みた。その結果、原子層レベルで超平坦な (4x3) 表面と、ファセッティングを起こした

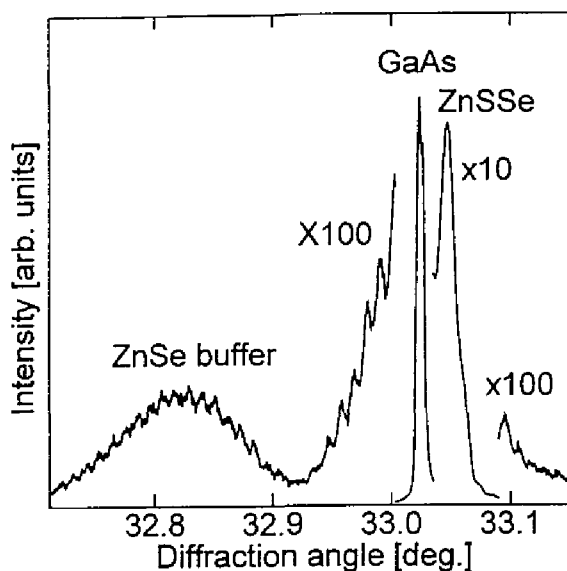


図 3.13: 硫化水素処理をした GaAs 基板 (4×3) 表面上に Zn を先に照射して成長開始した ZnSSe/ZnSe 構造の XRC。

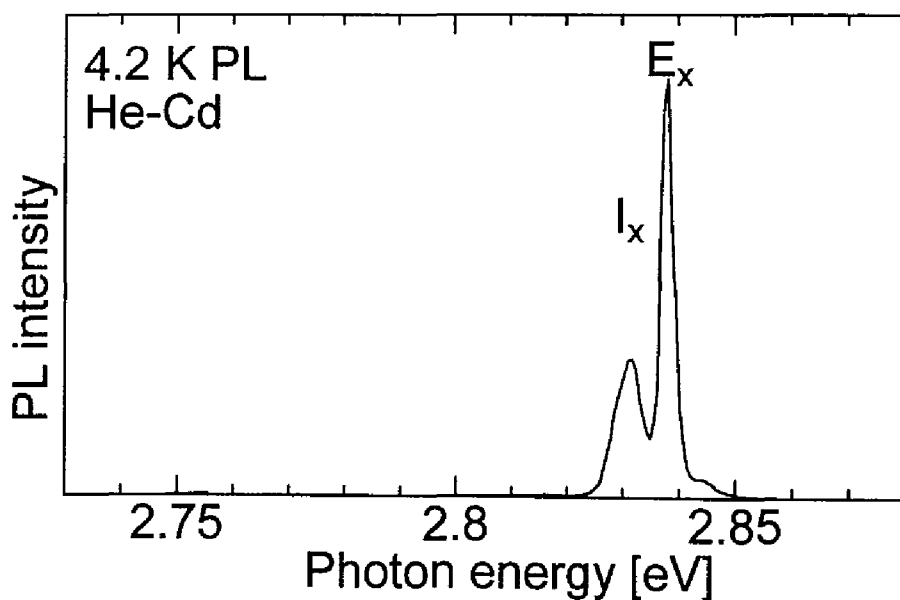


図 3.14: 硫化水素処理をした GaAs 基板 (4×3) 表面上に Zn を先に照射して成長開始した ZnSSe/ZnSe 構造の PL スペクトル。



図 3.15: 硫化水素処理をした GaAs 基板 (4×3) 表面上に Zn を先に照射して成長開始した ZnSSe/ZnSe 構造のエッチピット写真。

(2×6) 表面を新たに見いだした。(4×3) 表面は、S 被覆率の小さな表面であり、(2×6) 表面は、S 被覆率 5/6 のエネルギー的に最も安定な S 終端面であると考えた。これらの表面上に ZnSe を成長したところ、(4×3) 表面に Zn を先行して照射した場合に、成長開始直後からの二次元成長を実現した。硫化アンモニウム処理と同様に、ZnSSe/ZnSe 構造を成長して評価したところ、結晶性、光学的特性ともに非常に優れた膜を得ることに成功した。これは、量子井戸構造の光物性評価に十分対応可能な高品質な結晶成長が実現できたものと考えられる。ただし、エッチピット密度は  $10^6 \text{cm}^{-2}$  と、GaAs バッファーなし (真空中で GaAs の熱酸化膜除去処理を行った場合) の MBE 成長と比べれば、優秀なものであるが、現在報告されている GaAs バッファー上 ZnSe の MBE 成長のデータと比べると、なお二桁大きい。

今後、さらに高品質化を進めるためには、まず、現在存在する欠陥の種類を明らかにし、次にその起源を解明し、それらを除去して行くことが必要である。欠陥のタイプを明らかにするためには、エッチピット観察と併せて電子顕微鏡による観察が有効であろう。欠陥の起源であるが、成長前の GaAs 表面に起因したものか、成長開始後の成長条件やシーケンスに起因するものであるかを明らかにする必要がある。一つ、原因として考えられるのは、GaAs 表面の完全性である。RHEED パターンはあくまでも表面全体の平均的な情報を与えるにすぎない。例えば、(4×3) は実際は不規則にならんだ (4×6) 構造によるものであるのかも知れない。その (4×6) を規則的に並べ、ドメインの境界をなくすことにより、欠陥密度を大きく低減できる可能性がある。その場合は、(4×3) 表面をいかに均一に作るかのプロセスの最適化が、欠陥の低減に有効となるだろう。また、成長のごく初

期の過程が大きな役割を負っている可能性もある。その場合には、基板の表面状態のみを変えるだけではなく、成長の方法を変えることにより、欠陥の生成を低減することが必要となるだろう。そこでは、原子層エピタキシー (atomic layer epitaxy, ALE) やマイグレーションエンハンスドエピタキシー (migration enhanced epitaxy, MEE) などの手法の導入が必要になると思われる。



## 参考文献

- [1] E. Yamaguchi, I. Takayasu, T. Minato and M. Kawashima, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 885.
- [2] S. Guha, J. M. DePuydt, M. A. Hasse, J. Qiu and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3107.
- [3] G. C. Hua, N. Otsuka, D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, M. D. Ringle, R. L. Gunshor, M. Hovinen and A. V. Nurmikko, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1331.
- [4] L. H. Kuo, L. Salamanca-Riba, B. J. Wu, G. Hofler, J. M. DePuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3298.
- [5] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi and M. Ikeda, *Electron. Lett.* **32** (1996) 552.
- [6] H. H. Farrell, M. C. Tamargo and J. L. de Miguel, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 355.
- [7] 南日康夫, 応用物理 **54** (1989) 1340.
- [8] 吳義宏, 川上養一, 藤田静雄, 藤田茂夫, 応用物理 **60** (1991) 145.
- [9] H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L340.
- [10] J. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1331.
- [11] M. Katayama, M. Aono, H. Oigawa, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 315.
- [12] T. Ohno and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 11194.
- [13] T. Ohno, *Surf. Sci.* **255** (1991) 229.
- [14] H. Oigawa, J. Fan, Y. Nannichi, K. Ando, K. Saiki and A. Koma, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2565.
- [15] B. D. Cullity 著・松村源太郎訳, *X線回折要論* (アグネ, 1980).
- [16] A. Kamata and H. Mitsuhashi, *J. Crystal Growth* **142** (1994) 31.
- [17] S. Guha, H. Munekata and L. L. Chang, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2294.
- [18] S. Tsukamoto and N. Koguchi, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2199.

- [19] Y. Kawakami, S. Yamaguchi, Y. Wu, K. Ichino, Sz. Fujita and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L605.
- [20] J. Massies, F. Dezaly and N. T. Linh, J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) 1134.
- [21] H. Kawanishi, Y. Sugimoto and K. Akita, J. Vac. Sci. Technol. B **9** (1991) 1535.
- [22] L. Daweritz and R. Hey, Surf. Sci. **236** (1988) 15.
- [23] S. Takatani, T. Kikawa and M. Nakazawa, Phys. Rev. B **45** (1992) 8494.
- [24] H. Shigekawa, H. Oigawa, K. Miyake, Y. Aiso, Y. Nannichi, T. Hashizume and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 607.
- [25] S. Tsukamoto, T. Ohno, and N. Koguchi, The 3rd Int. Colloquium Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa, December 7-9, 1995, p. 10.

## 第 4 章

# ZnMgSSe 四元混晶のガスソース分子線エピタキシャル成長

### 4.1 はじめに

ZnMgSSe 四元混晶は、ZnSe 系量子井戸構造の障壁層として現在のところ最適な物性を持つ材料として位置づけられるものの、一方では、その結晶成長には安定かつ精密な組成制御が要求される。ZnMgSSe のエピタキシャル成長は、一般に固体ソースを用いた分子線エピタキシャル (molecular beam epitaxy, MBE) 法により行われているが [1]、II 族、VI 族の構成元素の蒸気圧が高いため、組成制御が問題となっている。さらに、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造や傾斜屈折率分離閉じ込め構造 (graded index-separate confinement heterostructure, GRIN-SCH) のように、各層がそれぞれ異なった混晶組成を持つ構造の作製が、MBE 法では成長中に直ちに組成の変更ができないため困難であるという欠点がある。本研究では、これらの問題を解決しうるガスソース分子線エピタキシャル (gas source molecular beam epitaxy, GSMBE) 法を ZnMgSSe 系に適用することを提案し、その技術の確立を目指して研究を行った。

#### 4.1.1 ZnMgSSe 四元混晶の特徴

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  四元混晶のバンドギャップと格子定数の関係を図 4.1 に示す。この材料は混晶組成  $x$  および  $y$  を適当に選ぶことにより、GaAs 基板に格子整合を保ちながら、2.8–4.5 eV という非常に広い範囲のバンドギャップを取りうる材料であり [1]、ZnSe 系量子井戸構造において、価電子帯、伝導帯ともに大きなバンドオフセットを期待しうる系である [2, 3]。また、バンドギャップの増大と共に屈折率が減少するという性質から [4]、半

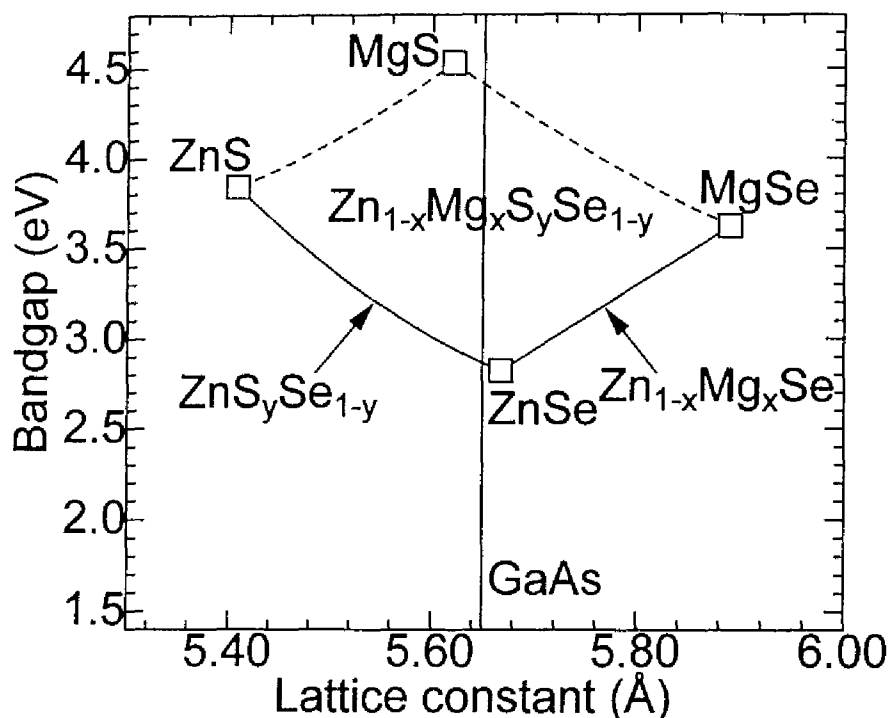


図 4.1:  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  四元混晶のバンドギャップと格子定数の関係。5.653Å に引いた直線は、GaAs 基板の格子定数を示す。なお、ZnMgS、MgSSe 三元混晶のボーイングパラメーターは明らかになっていないので、点線で示した。

導体レーザーの基本構造であるキャリアと光の閉じ込めが可能な、ダブルヘテロ (double hetero, DH) 構造や多重量子井戸構造を作製する上で有用な材料である。実際、室温連続発振の記録を更新し続けている ZnSe 系青緑色半導体レーザー素子は、クラッド層材料に ZnMgSSe を用いたものである [5]。励起子の光物性に着目する本研究では、この ZnMgSSe を障壁層として用いた Zn(S)Se/ZnMgSSe 系を、大きな設計の自由度を有した、励起子の強い 2 次元閉じ込めが可能な系として位置づけて研究を行っている。

図 4.2 に ZnMgSSe 四元混晶の格子定数を示す。GaAs 基板上に、格子不整合による問題を生じることなく多層構造の成長を行おうとすると、点線で示した GaAs 基板の格子定数 5.653 Å にきわめて近い格子定数を持つ混晶組成の ZnMgSSe を得る必要がある。実際成長した ZnMgSSe の組成がその値からずれると、大きな格子不整合をもたらし、その結果、不整合を緩和するためにミスフィット (misfit) 転位が導入される。この欠陥は非輻射再結合中心や転位の増殖源となり、光学特性の劣化や素子寿命の低下などの悪影響をおよぼす。非輻射再結合中心は、弱励起下において、キャリアを消費する過程として働き、

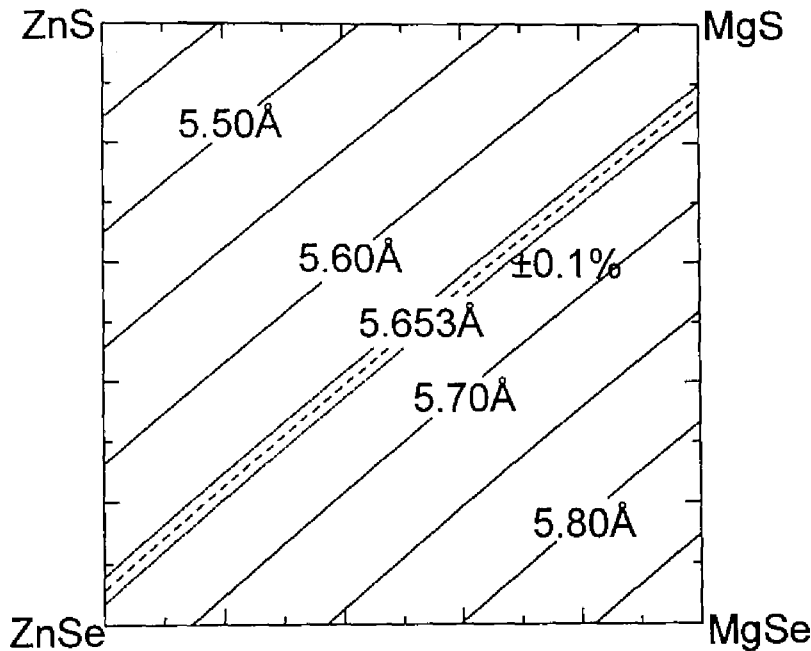


図 4.2:  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  四元混晶の組成と格子定数の関係。中央の点線が、GaAs 基板に格子整合する組成を示す。その両脇の鎖線で囲まれた範囲は、格子不整合度が  $\pm 0.1\%$  以内の領域を示す。 $\pm 0.1\%$  は、本研究で作製する厚さの合計が  $1\mu\text{m}$  程度の多層構造を、格子緩和を起こすことなく成長しうる目安となる。

励起子が本来持つ光物性の発現や観察を妨げてしまう。また、素子寿命が短いことは、強励起下において転位の増殖が起きることを示唆し、よって、強励起下における光物性の測定が不可能となる。したがって、半導体レーザー等のデバイス応用のみならず、励起子光物性の探求を目的とした本研究においても、ZnMgSSe 系の成長における混晶組成の高い制御性が必要である。

#### 4.1.2 ZnMgSSe 四元混晶の結晶成長の現状

ZnMgSSe の結晶成長は MBE 法を用いて 1992 年にソニーから初めて報告された [1]。MBE 法において原料の供給は、るつぽに構成元素を保持し、加熱蒸発させ、分子線状態として基板表面に照射することで行われる。そのため、目的とする組成を再現性良く得て、かつ、長時間の結晶成長にわたり組成の変動が生じないようにするためには、各元素の供給量 (分子線強度) の再現性、安定性が不可欠である。

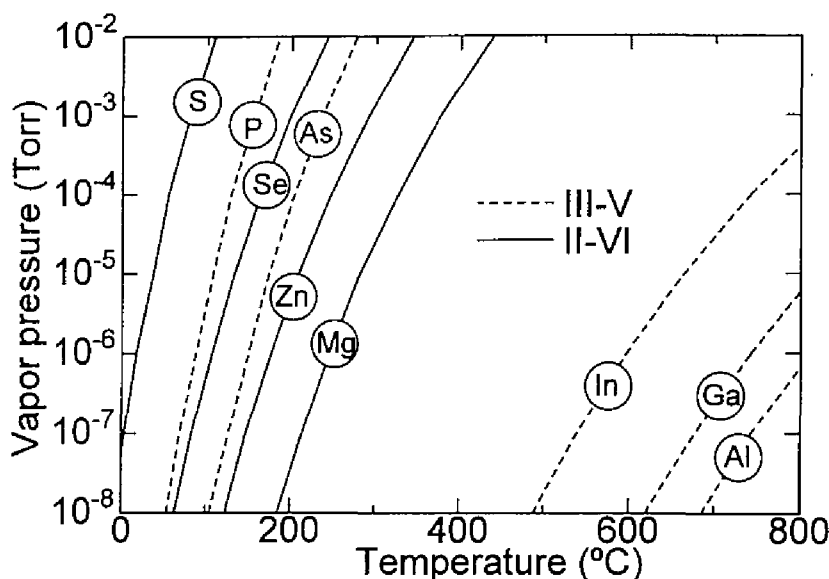


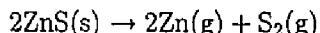
図 4.3: 主な II-VI 族および III-V 族化合物半導体の構成元素単体での蒸気圧曲線。

図 4.3 に、主な II-VI 族および III-V 族化合物半導体構成元素の蒸気圧曲線を示す [6]。III 族の Ga や In と比較すると、II 族、VI 族元素の蒸気圧は非常に高く、成長に適当な分子線強度を得るためには 150–250°C という低温でつぼの温度制御をしなければならない。特に、Zn、Se、S は、III-V 族で分子線強度の制御が難しいといわれている As と同等かそれ以上の高い蒸気圧を持ち、その上、GaAs の MBE 成長における As のように強い分子線強度で用いるわけではないので<sup>1</sup>、これらの原料の分子線強度を安定して維持することは大変困難である。加えて、II、VI 族原料はすべて固体状態からの昇華により原料が蒸発するために、成長が続くにつれてつぼ内の原料の形が変わり、つぼから原料への熱伝導や原料の表面積が変化するため、分子線強度が徐々に変化してしまう。このようなことから、一般的な固体ソースを用いた MBE 法により ZnMgSSe 四元混晶を、組成を均一に保ち、再現性良く成長することは困難であると言える。

そこで、特に制御の困難な S 源としては、化合物 ZnS を用いて成長することが一般的となっている。ZnS は蒸気圧が非常に低く、必要な S 分子線量を得るために、800°C 前後という高いつぼ温度を用いることができるので、分子線強度の制御が容易である。しか

<sup>1</sup>MBE 成長 ZnSe の場合の一般的な分子線強度比  $P_{\text{Se}}/P_{\text{Zn}} \sim 3$  に対して、GaAs は、 $P_{\text{As}}/P_{\text{Ga}} \sim 10$  程度である。

し、ZnS を用いると、



というように、Zn も同時に供給されてしまうので、その分本来の Zn セルからの供給量を減らしておく必要が生じる。

S の次に蒸気圧の高いのは Se である。Se に関しても化合物 ZnSe から供給し、さらに Zn の供給は ZnS、ZnSe から生成される Zn でまかなうという、化合物ソース MBE (compound source MBE, CSMBE) 法による ZnMgSSe の成長も提案されている [7]。この方法は、組成の安定性という問題をほぼ解決することができるが、化合物を原料として用いているので、VI/II 比の自由な制御ができないという問題が残る。

このような、化合物ソースなどの利用により、組成の安定性を向上させたとしても、固体原料の加熱蒸発により分子線の供給を行っている限り、成長中に混晶組成を直ちに再現性良く変化させることは不可能である。したがって、本研究で計画している ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造を作製することは困難といえる。

### 4.1.3 本研究の位置づけ

原料を安定に再現性よく供給するという観点からすれば、すべての原料をガスの状態で供給する、有機金属気相エピタキシャル (metal organic vapor phase epitaxial, MOVPE) 法が優れた特長を持っている。ガス原料の供給量の制御は、質量流量制御計 (mass flow controller, MFC) を用いることにより、精密かつ迅速な流量設定が可能であるからである。実際に、ZnMgSSe 系と同様に精密な組成制御が求められる材料である ZnCdSSe 系は、MOVPE 法により、高い組成の制御性をもって作製されている [8]。

しかしながら、MOVPE 法では、組成制御の問題は解決できるものの、成長中のその場観察ができないことや、界面の急峻性が一般に MBE 法に比べて劣るといわれていることを考えると、本研究で目的としている光物性の解明を目的とした量子井戸構造の作製には不向きである。

そこで、本研究では、MBE と MOVPE の両者の利点を合わせ持つ GSMBE 成長をこの系に対して用いることを提案し、その技術を確立することを目指した。GSMBE 法による ZnSSe 三元混晶 [9, 10] や、ZnCdSSe 四元混晶 [11] の成長はいくつか報告があるが、Mg を含む ZnMgSSe 四元混晶への適用例はない。この技術を確立できれば、本研究の目的である ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造をはじめ、任意の混晶組成をもつ多層構造を、その場観察をしながら再現性良く、自在に作製することが可能となるものと思われる。さ

らに、将来的には、高性能レーザー素子構造である GRIN-SCH などの作製にも適用可能な、大きな可能性を持つ技術へと発展を遂げてゆくことが期待される。

## 4.2 用いる原料の選択

GSMBE 成長において、原料の選択は非常に重要である。ここでは、ZnMgSSe 四元混晶の成長のための原料の検討を行う。

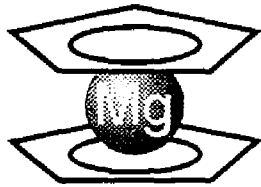
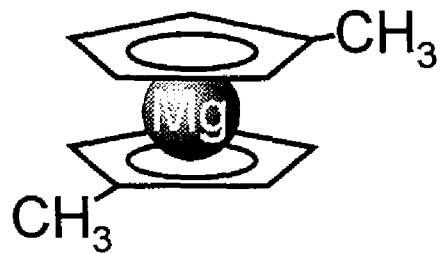
組成の制御性や成長室の真空を破らずに原料を補充できるといったガスソースの利点を十分に生かすためには、Zn、Mg、S、Se すべてをガス原料として供給することが望ましい。しかし、本装置を用いた従来の研究で、ジメチル亜鉛 (dimethyl zinc,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ , DMZn)、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、ジメチルセレン (dimethyl selenium,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , DMSe)、および固体 Cd 原料を用いて ZnCdSSe 四元混晶の GSMBE 成長を行った場合、S 組成が大きい領域では、成長時の真空度が  $10^{-4}$  Torr 近くまで達してしまうことが分かっている [11]。  $10^{-4}$  Torr の真空度では、成長中の RHEED による同時観察を行うことが不可能になってしまう (成長を中断すれば、その場観察はできる)。また、このような真空度では平均自由行程が減少し、原料が分子線状態で供給されなくなる可能性もある。実際に  $10^{-4}$  Torr 台後半の真空度で成長を行うと、原料の供給量を増やすと逆に成長速度の低下が見られるようになり、分子線状態が実現されていない可能性を示唆している。そこで、本研究では、次の理由により、Zn および Se には固体原料を用いて、Mg と S に、ガス原料を用いることにした。

1. ZnSe の固体ソース MBE 成長に関しては、既に多くの研究がなされており [12]、また、n 型 [13, 14]、p 型 [15, 16] ドーピングも可能となっている。本研究では、ZnMgSSe のドーピングに関する実験は行っていないが、近い将来の展開として、pn 接合を用いた、電流注入レーザ発振や電界変調分光などを用いて光物性の探求を進めたいということを考えると、ドーピングの可能性もある程度考慮しておく必要がある。MBE 成長 ZnSe を出発点として、Mg、S を加えるという方法で、ZnMgSSe を成長すれば、これら従来の知見を利用することができる。
2. Zn は比較的蒸気圧が低く、分子線強度を安定して制御しやすい。また、原料の消費量も少なく、原料の形状変化による分子線強度の変化も少ない。したがって、固体原料を用いたとしても、それほどデメリットはない。
3. Mg と S をガス原料とする、つまり、II 族、VI 族に一つずつガス原料を用いることに



より、成長中に混晶組成を自由に変更することが可能になるので、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造や GRIN-SCH 構造などの作製が可能となる。

4. 金属 Mg は大気中で非常に酸化されやすいという性質を持っている。Mg 原料の酸化が ZnMgSSe の成長にどのような影響を与えるかは未知であるが、大気に触れることなく原料を補充できる Mg ガス原料は、酸化を回避できるという点でも有効である。

Cp<sub>2</sub>Mg(MeCp)<sub>2</sub>Mg

	Formula weight	Melting point (°C)	Vapor pressure at 20°C(mmHg)	Vaport pressure P (mmHg) at T(K)
(MeCp) <sub>2</sub> Mg	182.55	29	0.2	$\log P = 7.302 - 2358/T$
Cp <sub>2</sub> Mg	154.49	176	0.03	$\log P = 25.14 - 2.18 \ln T - 4198/T$

図 4.4: 有機金属 Mg 原料、Cp<sub>2</sub>Mg と (MeCp)<sub>2</sub>Mg の分子構造とその特性。

Mg のガス原料として現在入手可能なものとしては、有機 Mg としてビス-シクロペンタジエニル-マグネシウム ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg, Cp<sub>2</sub>Mg)、ビス-メチルシクロペンタジエニル-マグネシウム ((C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg, (MeCp)<sub>2</sub>Mg) が代表的である。その分子構造と特性を図 4.4 に示す [17]。これらは、III-V 族半導体の MOVPE、MBE 成長における p 型ドーパント原料として開発、製造されており、本研究の開始時点では、これらを II-VI 族半導体の成長に用いたという報告はなかった。これらの原料の純度は、99.9999% であり、また、III-V 族のドーパント材料としては、非常に良好な結果が得られている [18]。しかし、III-V 族では問題にならない残留不純物が II-VI 族では問題となる可能性が大いに考えられるので、注意が必要である。本研究では、有機金属原料の供給は、水素によるバブリングを行わず、原料自体の蒸気圧を用いて装置内に導入するので、より高い蒸気圧をもつ、(MeCp)<sub>2</sub>Mg を Mg 原料として採用した。

S のガス原料としては、水素化物である硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) や、有機原料である、ジエチル硫黄、メルカプタン系などが候補として考えられる。 $\text{H}_2\text{S}$  を用いれば、 $\text{H}_2\text{S}$  の分解時に生成される水素が、成長表面に付着した有機 Mg から有機基を速やかに除去することが期待でき、また、上に挙げた原料の中で、 $\text{H}_2\text{S}$  が最も単純な反応で分解する。以上の理由から、S 原料として、 $\text{H}_2\text{S}$  を用いることとした。

なお、本研究で有機 Mg を用いて GSMBE 成長を行おうとする試みは、将来、量産性に優れた MOVPE 成長で ZnMgSSe 系の成長を行うための、有用な知見を与えることにもつながると考えられる。

### 4.3 ZnSSe 三元混晶の結晶成長

ここでは、ZnSSe 三元混晶の GSMBE 成長について述べる。ZnSSe の GSMBE 成長として、 $\text{DMZn}+\text{H}_2\text{S}+\text{DMSe}$ [9]、 $\text{Zn}+\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2\text{Se}$ [10] などの原料組み合わせのによる報告があるが、今回採用した  $\text{Zn}+\text{H}_2\text{S}+\text{Se}$  という報告例はない。本研究において、ZnSSe 三元混晶の成長は、ZnMgSSe 四元混晶の成長の基礎となるという点で重要である。また、ZnSSe 層は、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造における井戸層としても用いられる。

#### 4.3.1 硫化水素の熱分解特性

$\text{H}_2\text{S}$  を用いて ZnS の GSMBE 成長を行った場合、 $300^\circ\text{C}$  程度の基板温度では  $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解がほとんど起こらないため、膜は成長しない[19]。一方、熱分解を促進するため基板温度を上げると、熱分解は起こったとしても、蒸気圧の高い II 族、VI 族元素の付着係数が著しく低下するために、やはり成長は起こらない。したがって、ZnS や ZnSSe の成長のためには、 $\text{H}_2\text{S}$  を予備熱分解 (クラッキング) して基板表面に供給することが必須となる。

図 4.5 に、 $\text{H}_2\text{S}$  流量  $50\mu\text{mol}/\text{min}$ 、ガスクラッキングセル温度  $100^\circ\text{C}$ 、 $850^\circ\text{C}$  における成長室雰囲気 QMS スペクトルを示す。QMS スペクトルでは、 $\text{H}^+(1)$ 、 $\text{H}_2^+(2)$ 、 $\text{S}^+(32)$ 、 $\text{HS}^+(33)$ 、 $\text{H}_2\text{S}^+(34)$ <sup>2</sup> が検出される。セル温度が  $150^\circ\text{C}$  と低温でも、S などといった分解種が検出されるが、これらは  $\text{H}_2\text{S}$  が検出器のイオン化フィラメント上で分解されたものであり、クラッキングセルで分解されたものではないので注意が必要である。

<sup>2</sup>S は質量数 32、33、34 の同位体が、95%、1%、4% の割合で存在するので注意しなければならない。すなわち、34 の質量数には、実際には、 $\text{H}_2\text{S}^{32}$ 、 $\text{HS}^{33}$ 、 $\text{S}^{34}$  の 3 種類が含まれている。したがって、正確には連立方程式を立てて、これらを分離する必要がある。なお、H に関しては、重水素 (D) の存在比は 0.015% と非常に小さいので無視してよい。

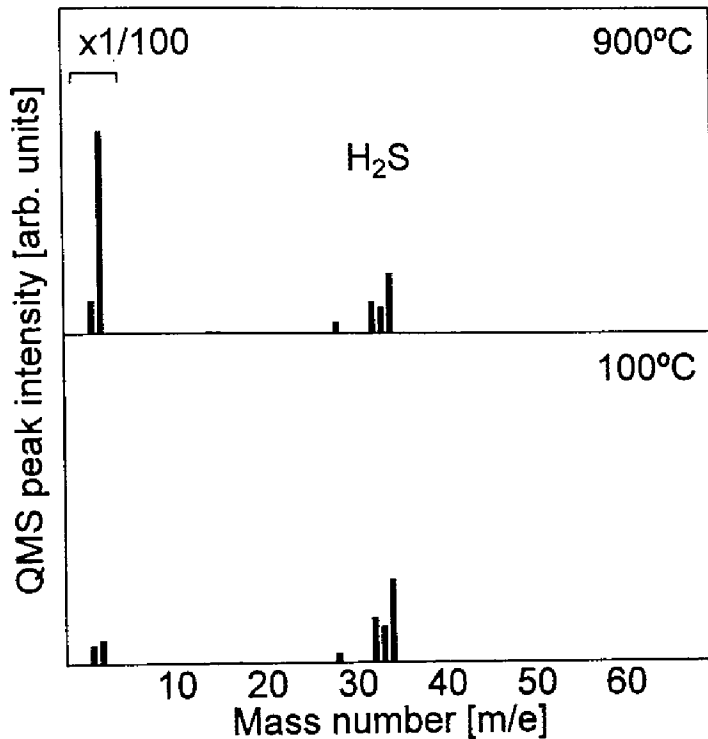
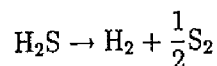


図 4.5:  $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解特性 — ガスクラッキングセル温度  $150^\circ\text{C}$  と  $950^\circ\text{C}$  における QMS スペクトル。

$\text{H}_2\text{S}$  の分解は次のような反応式で表される。



QMS スペクトルから読みとった、 $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{H}_2$  のピーク強度とガスクラッキングセル温度の関係を図 4.6 に示す。セル温度が  $600^\circ\text{C}$  以下ではほとんど変化が見られないのに対して、 $700^\circ\text{C}$  以上では、 $\text{H}_2$  の強度が急激に増大し、 $\text{H}_2\text{S}$  の強度が若干減少している。これは、熱分解反応が進んだことを意味している。

以上より、 $650^\circ\text{C}$  付近を境に  $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解が始まっているものと推察される。 $650^\circ\text{C}$  から測定最高温度の  $950^\circ\text{C}$  の範囲では、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  の信号強度は、セル温度の上昇と共に、それぞれ単調に、増加、減少し続けており、飽和傾向は見られなかった。したがって、 $950^\circ\text{C}$  では、熱分解は完全ではなく、未分解の  $\text{H}_2\text{S}$  まだ存在していることが予想される。非常に粗い見積もりであるが、 $\text{H}_2\text{S}$  の検出量から予想すると、この時の分解効率 は 50% 程度と思われる。

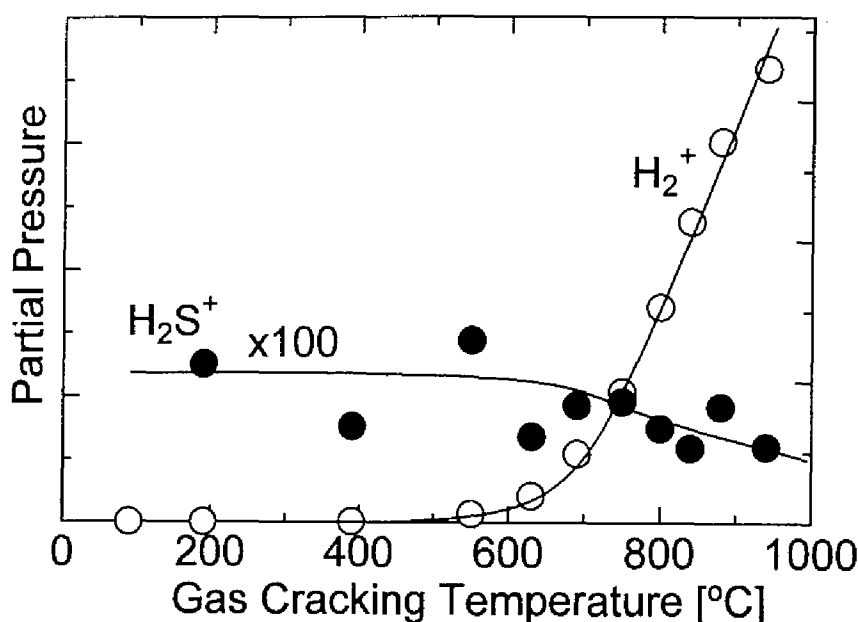


図 4.6:  $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解特性 — 各質量数のピーク強度のガスクラッキングセル温度依存性。

未分解の  $\text{H}_2\text{S}$  は成長に寄与しないことを考えると、少しでも分解効率を高めたほうが、より少ない  $\text{H}_2\text{S}$  の供給量で所望の S 組成を得ることができ、成長中のバックグラウンド圧力を下げることができるので好ましい。しかし、セルの温度を高くすると、高温部分から不純物の発生 (脱ガス) が起こり、成長膜への汚染の恐れがある。よって本研究では、ある程度  $\text{H}_2\text{S}$  の分解が進んでいると思われる  $950^\circ\text{C}$  をクラッキング温度として採用することにした。

ところで、 $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解の熱平衡状態を考えると、 $900^\circ\text{C}$  では、ほぼすべての  $\text{H}_2\text{S}$  が  $\text{H}_2$  と  $\text{S}_2$  とに分解していることが期待される<sup>3</sup>。ところが、今回得られた結果では、 $950^\circ\text{C}$  であっても、未分解の  $\text{H}_2\text{S}$  がかなりをしめるという結果であった。これは、本研究で用いたガスセルが低圧型のために、ガスに十分な熱が伝わっておらず、また、セル内での十分な滞在時間がなく熱平衡に達していないことが原因と思われる。今泉らは、高圧型 (200 Torr) のセルを用いることにより、 $1100^\circ\text{C}$  でほぼ 100% の  $\text{H}_2\text{S}$  の分解を達成できたと報告している [10]。本装置においても、今後のガスセル構造の更なる改善による、より高い

<sup>3</sup>平衡定数を 20、ガスクラッキングセル内の圧力を 1 Torr と仮定すると 99% 以上が分解しているという計算になる。

分解効率の達成が将来的に期待される。

#### 4.3.2 組成の制御性

図 4.7 に、成長中に  $\text{H}_2\text{S}$  流量を 8、12、16  $\mu\text{mol}/\text{min}$  と三段階に変化させて成長した ZnSSe 三層構造の X 線ロッキングカーブ (X-ray rocking curve, XRC) を示す。各層に対応する回折ピークが明確に分離して観察される。各層の組成をパラメーターとしてフィッティングした理論曲線を示すが、実験結果と、ピークの形状、半値幅ともに良く一致している。これから、ZnSe バッファ層も含めた設計通りの 4 層構造が作製できたことが分かる。フィッティングにより得られた各層の S 組成と  $\text{H}_2\text{S}$  流量との関係を図 4.8 に示す。このように、 $\text{H}_2\text{S}$  流量に比例して S 組成を制御できることがわかった。

ZnSe 系 II-VI 族の MBE 成長では、II 族、VI 族が膜への取り込みに相補的な役割を果たすことが知られている [20, 21, 22]。したがって、S 組成が 20% や 30% という大きな領域においては、 $\text{H}_2\text{S}$  を加えたことによる VI/II 比の変化が無視できなくなってくるので、10% 以下の場合のように流量に比例して S 組成が増えなくなる (流量に対して飽和傾向を示すようになる)。第 7 章で作製する、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造においては、ZnSSe 井戸層の S 組成は 15% 以上のものを作製する必要がある。このような場合には、あらかじめ ZnSSe の成長を行い、必要な S 組成を得るための、 $\text{H}_2\text{S}$  流量を実験的に求めておくこととした。

#### 4.3.3 膜の品質

ZnSSe 膜の特性に関しては、第 3 章において基板処理との関連を含めて詳細に述べた。最適な基板処理条件で得られた、GaAs 基板に格子整合した ZnSSe (S 組成: 6-10 %) においては、非常に優れた結晶性、光学特性を持つ膜が得られることが分かった。その結果を要約すると次のようになる。

1. XRC では、半値幅 30 秒と非常に鋭い回折が得られた。得られた回折曲線は、理想的な完全結晶を想定した理論計算とほぼ一致しており、高い結晶構造の完全性を有する ZnSSe 膜が得られていることが示された。
2. 低温 PL スペクトルは、バンド端発光、すなわち、自由励起子発光と、その数分の一程度の強度を持つ中性ドナー束縛励起子発光が支配的であった。また、深い準位からの発光強度は、自由励起子発光の 1/500 以下であった。よって、膜中に微量の

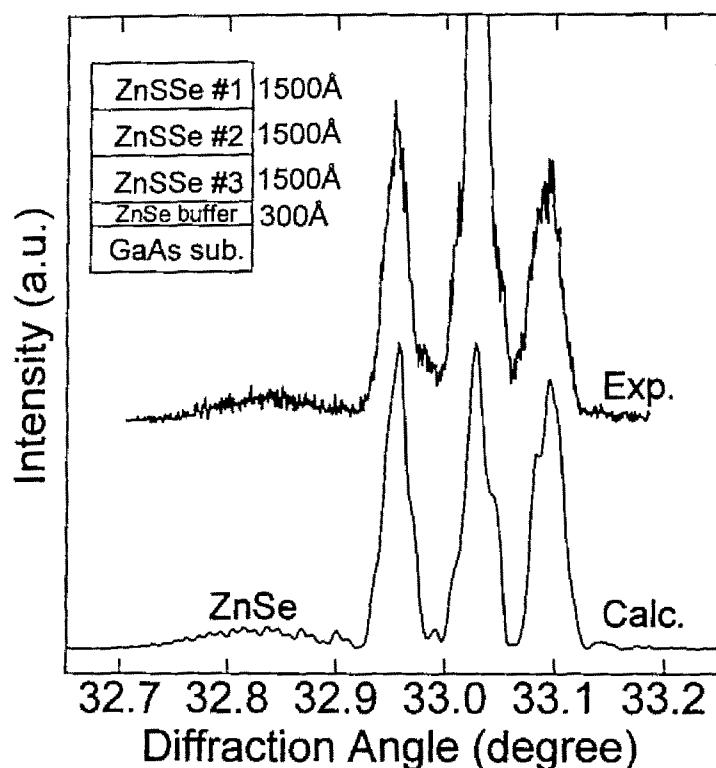


図 4.7: ZnSSe の成長中に、 $\text{H}_2\text{S}$  流量を 8、12、16  $\mu\text{mol}/\text{min}$  と三段階に変化させて成長した ZnSSe 三層構造の XRC。図中左上に示した構造を仮定して求めた理論曲線を点線で示す。両者は、ピーク形状、半値幅共に良く一致しており、設計通りの構造が作製できたことが分かる。

ドナー性不純物が含まれているものの、非常に高い光学的品質を有する ZnSSe 膜が得られたことが示された。

#### 4.4 ZnMgSe 三元混晶の結晶成長

有機金属  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  は、III-V 族半導体のドーピング用原料として開発、生産されており [18]、本研究を開始した時点では、II-VI 族半導体の結晶成長に用いるという報告は全くなかった。そこで、この原料の II-VI 族半導体の結晶成長への適用性を明らかにするために、まず、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  を用いた ZnMgSe 三元混晶の成長を行った。ZnMgSe は、GaAs 基板には格子整合しない系であるため、格子緩和によるミスフィット転位の導入は

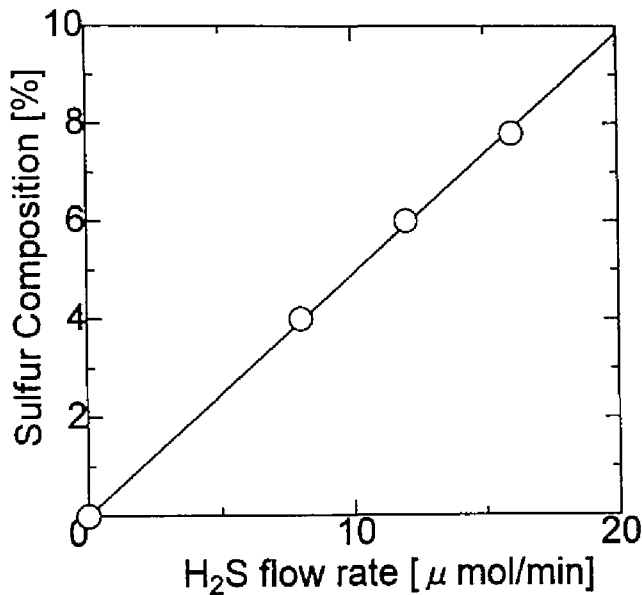


図 4.8: ZnSSe 混晶の S 組成と H<sub>2</sub>S 流量との関係。この範囲では、流量に比例して S 組成が制御できることが分かる。

避けられないが、得られる膜の基本的な特性を調べ、II-VI 族の結晶成長における Mg 原料としての (MeCp)<sub>2</sub>Mg の特性を明らかにするという観点では有用である。

#### 4.4.1 (MeCp)<sub>2</sub>Mg の熱分解特性

(MeCp)<sub>2</sub>Mg に関する熱分解特性等の実験データの報告は現在のところなく、原料製造メーカー (トリケミカル研究所) に依頼した調査から、保存中の熱的安定性として、120°C 以下では、ほとんど分解しないことが分かっているだけである<sup>4</sup>。

そこで、(MeCp)<sub>2</sub>Mg の熱分解特性を、QMS を用いて調べた。図 4.9 に、ガスクラッキングセル温度 150°C および 800°C における、QMS スペクトルを示す。水素、エチル基、メチル基に関連した信号が主に検出されており、一方、金属 Mg やシクロペンタジエニル基などはほとんど検出されない。これは、検出器がシュラウドの陰にあるために、蒸気圧の低い分解種は、ガスクラッキングセルにおいて生成されたとしても、シュラウドに吸着

<sup>4</sup>試験方法は以下の通り。(MeCp)<sub>2</sub>Mg 6g を N<sub>2</sub> 雰囲気下 180°C で二時間攪拌を行い、放冷後、一晚放置する。翌日、蒸留を行い、(MeCp)<sub>2</sub>Mg の物性データと同じ沸点で約 5g 回収された。装置に付着して失われる分を考慮してほぼ 90% 以上回収されたと考えられる。回収物は室温 (約 25°C) で結晶化していて、色も無色透明であるので純度も良いと思われる。

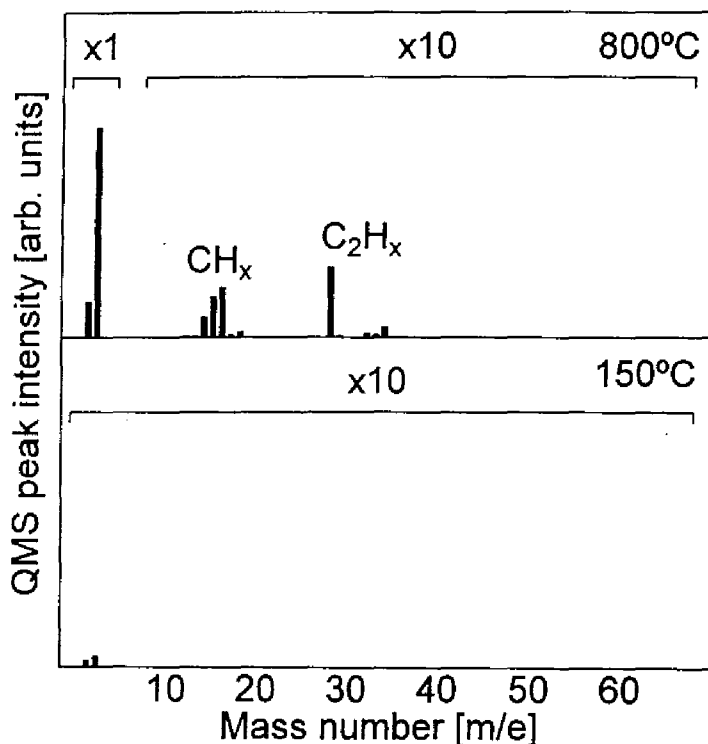
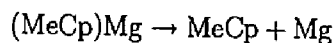
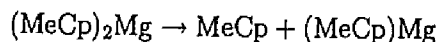


図 4.9:  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の熱分解特性— ガスクラッキングセル温度  $150^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  における QMS スペクトル。

されてしまい検出器に到達できないためである。そこで、分解の様子を間接的に表していると考えられる水素の強度と全圧 (total pressure) の値をガスクラッキングセル温度に対して調べた。結果を図 4.10 に示す。全圧は  $400^\circ\text{C}$  付近から、水素分圧は  $650^\circ\text{C}$  付近から増加していることが分かる。 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の分解過程としては、



などが起こりやすいと考えられる。これらの過程で生成される分解種は蒸気圧が低いから、QMS では検出されないが、全圧 (成長室のバックグラウンド圧力) の上昇には多少寄与するものと考えられる。よって、 $400^\circ\text{C}$  付近の全圧の上昇は、これらの分解の始まりを表すものと推察される。 $650^\circ\text{C}$  付近からの水素分圧の上昇は、 $(\text{MeCp})$  が、水素、メチル基、エチル基などに分解し、検出器に到達できる分解種が生成された始めたことを反映したものと考えられる。



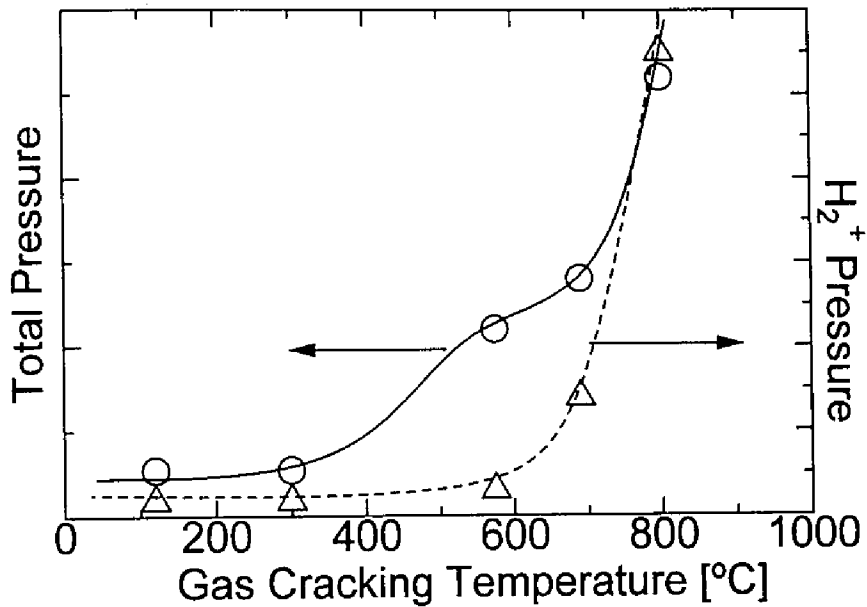


図 4.10:  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の熱分解特性—  $\text{H}_2$  (質量数 2) のピーク強度と、全圧のガスクラッキングセル温度依存性。

以上の実験から、 $400^\circ\text{C}$  以上において、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の分解が始まり、 $(\text{MeCp})\text{Mg}$  や  $\text{Mg}$  が生成されていること、 $650^\circ\text{C}$  以上においては、 $\text{MeCp}$  基の分解が始まり、水素、メタン、エタンなどが多く生成されていることが推察される。いずれにせよ、 $\text{H}_2\text{S}$  と比べると、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の分解は複雑であるので、熱分解過程の詳細な評価を行うためには、ガスセルと QMS 検出器が対向して配置されたような専用の分析装置を作製する必要がある。

#### 4.4.2 ZnMgSe 膜の成長

$(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  は、 $\text{H}_2\text{S}$  と比べて低い  $400^\circ\text{C}$  程度から熱分解が起こっていることが分かった。したがって、 $\text{H}_2\text{S}$  のように予備熱分解を行わなくとも、 $300^\circ\text{C}$  程度の基板温度でも熱分解、取り込みが起こることが期待できる。そこで、基板温度などの成長条件をすべて固定して、 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  のクラッキングセル温度のみを変化させて ZnMgSe 薄膜の成長を行った。

成長した ZnMgSe 薄膜の 4.2 K における PL スペクトルを図 4.11 に示す。高エネルギー

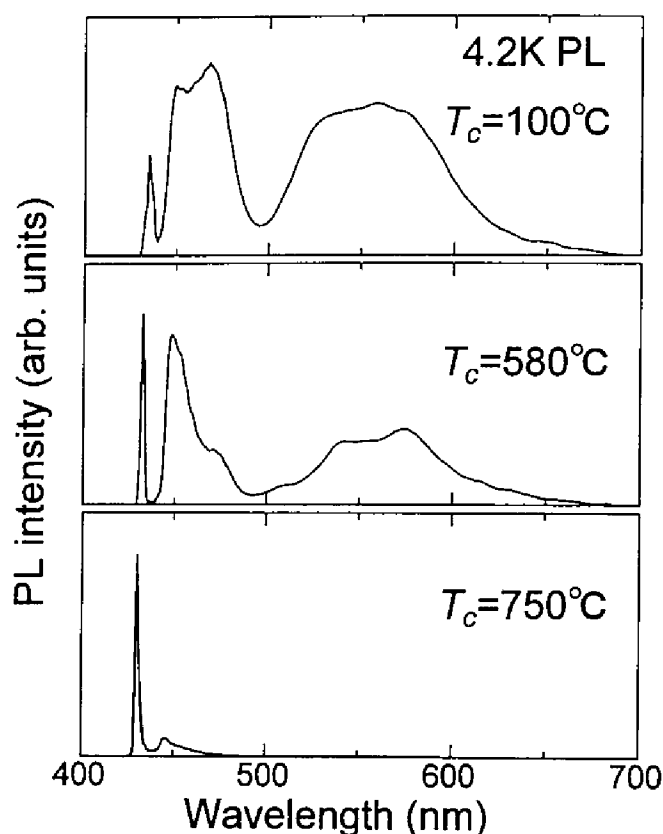


図 4.11:  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  ガスクラッキングセル温度を変えて成長した、 $\text{ZnMgSe}$  三元混晶の 4.2 K PL スペクトル。ガスセル温度が低くなるにつれ、バンド端の鋭い発光は弱くなり、深い準位からの発光が支配的になる。

側から順に、鋭い発光 (A)、やや広がった発光 (B)、非常にブロードな発光 (C) が見られる。 $\text{ZnSe}$  薄膜の PL スペクトルから類推すると、A は励起子に関連したバンド端発光、B はドナーアクセプターペア (donor acceptor pair, DAP) 発光もしくは欠陥に関連した発光、そして C は Cu-green や自己附活性化 (self activated, SA) 発光などの深い準位による発光と考えられる。クラッキングセル温度が低くなるにしたがい、励起子に関連した発光の強度が低下し、それ以外の発光が支配的になっている。すなわち、結晶の品質が悪化していると考えられる。この原因は、熱分解が全くされていない  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  や熱分解の不完全な  $(\text{MeCp})\text{Mg}$  が成長表面に付着し、あるものは基板温度の熱エネルギーで分解がすすみ、Mg が結晶中に取り込まれるが、あるものは、長時間表面に滞在し、他の原子の取り込みを阻害したり、もしくは、炭化水素を含めて結晶中に取り込まれてしまうなどのこ

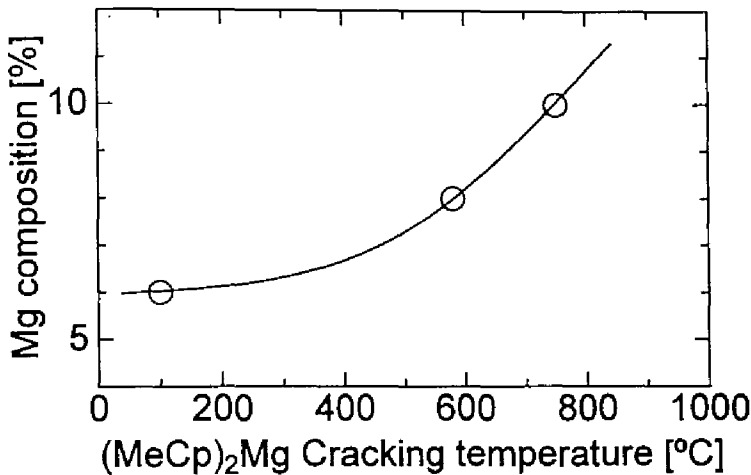


図 4.12: バンドギャップから逆算した ZnMgSe の Mg 組成と (MeCp)<sub>2</sub>Mg ガスクラッキングセル温度の関係を示す。

とが起こっているためではないかと推察される。そのため、750°C という、(MeCp)<sub>2</sub>Mg が十分に熱分解するような高い温度でのクラッキングが膜の特性向上に寄与したものと考える。

図 4.12 にバンドギャップから逆算した Mg 組成とクラッキングセル温度の関係を示す。100°C という (MeCp)<sub>2</sub>Mg がガスクラッキングセルでは全く熱分解されない温度でも Mg が膜中へ取り込まれていることは、基板温度によって、(MeCp)<sub>2</sub>Mg が分解していることを示すものである。また、クラッキング温度が約 400°C 以上ではクラッキング温度の増加と共に、Mg 組成が増加する。これは、クラッキングセルによる (MeCp)<sub>2</sub>Mg の熱分解の結果である。

以上の結果から、(MeCp)<sub>2</sub>Mg のクラッキングが十分行われていることは、成長に望ましいことと考えられる。ただし、QMS による熱分解特性から分かったように、高すぎるクラッキング温度は、MeCp の分解を促進し、大量の水素、炭化水素の生成を起こすために、バックグラウンド圧の上昇を引き起こしてしまう。よって、本研究では、(MeCp)<sub>2</sub>Mg の熱分解がかなり進んでいると思われる 850°C を、クラッキング温度として用いることとした。

## 4.4.3 組成の制御性

図 4.13 に、Mg の流量のみを変化させて成長した一連の試料の 4.2 K PL スペクトルを示す。流量の増加と共に Mg の組成が増加し、バンドギャップが増大するため、バンド端の鋭い発光が短波長側にシフトして行く様子が分かる。バンドギャップから逆算した Mg 組成と  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  流量の関係を図 4.14 に示す。Mg 組成 20% までは、流量に対して Mg 組成が良好な制御性をもって増加し、ZnSSe の場合と同様、組成を容易に制御できることが分かった。

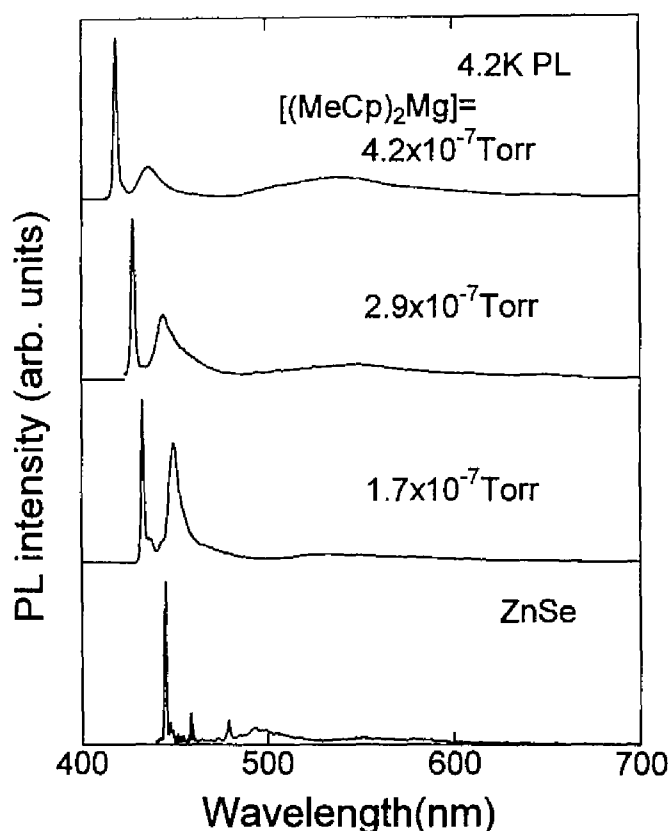


図 4.13:  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の流量を変えて成長した、ZnMgSe 三元混晶の 4.2 K PL スペクトル。流量の増加と共に Mg がより多く取り込まれ、バンドギャップが増大し、バンド端の鋭い発光が短波長側にシフトしている。

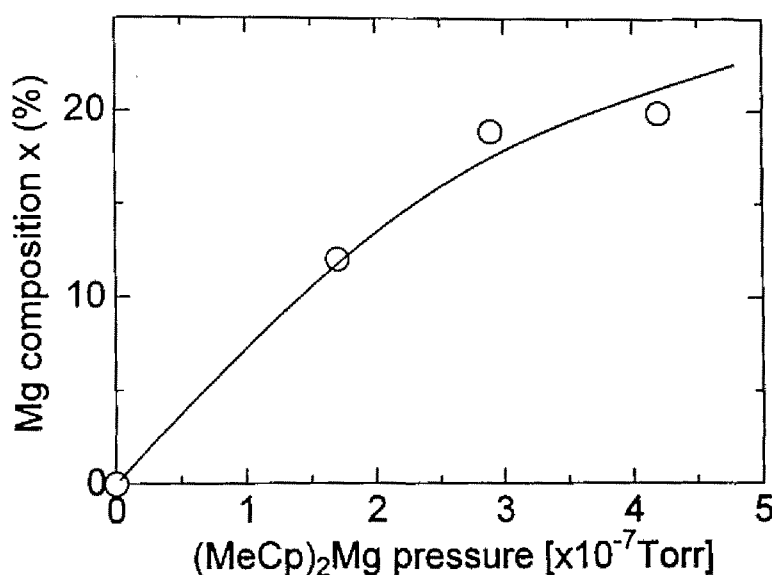


図 4.14:  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の流量と ZnMgSe 三元混晶の Mg 組成の関係。

#### 4.4.4 膜の品質

今まで示したように、ZnMgSe 膜の PL 特性は、バンド端の励起子に関連した発光が比較的支配的ではあるものの、深い準位からの発光が強く、ZnSSe と比べるとその特性は非常に劣っている。また、XRC もすべての試料において、ZnMgSe 膜からの回折半値幅が 600–800 秒と非常に大きく、結晶性もかなり劣っていることが推察される。これらは、ZnMgSe が GaAs に対して格子不整合系であることに起因している。つまり、格子不整合を緩和するために、多数のミスフット転位が導入され結晶の品質が低下しているのである。したがって、ZnMgSe に関して成長条件の最適化を行ったとしても、得られた膜の特性が、成長条件に起因したものか、格子緩和に起因したものかを分離して検討することは難しい。よって、本研究では、Mg のクラッキングセル温度のみを ZnMgSe の成長から最適化された結果を以後用いることとし、それ以外の成長条件の最適化に関しては、格子整合系である ZnMgSSe の成長を通じて検討することとする。

表 4.1: ZnMgSSe の成長条件

Substrate temperature	300 °C
Zn beam intensity	$5 - 7 \times 10^{-7}$ Torr
Se beam intensity	$1 - 3 \times 10^{-6}$ Torr
(MeCp) <sub>2</sub> Mg flow rate	$0 - 5 \times 10^{-7}$ Torr
(MeCp) <sub>2</sub> Mg cracking temperature	850 °C
H <sub>2</sub> S flow rate	0 - 200 $\mu$ mol/min
H <sub>2</sub> S cracking temperature	950 °C

## 4.5 ZnMgSSe 四元混晶の結晶成長

### 4.5.1 組成の制御性

ZnMgSSe 四元混晶を成長する場合、その成長パラメーターをすべて挙げれば、Zn 分子線強度、Se 分子線強度、H<sub>2</sub>S 流量、H<sub>2</sub>S クラッキングセル温度、(MeCp)<sub>2</sub>Mg 流量、(MeCp)<sub>2</sub>Mg クラッキングセル温度、基板温度と 7 つにのぼる。クラッキングセル温度に関しては、ZnSSe、ZnMgSe 三元混晶の成長にから最適と考えた温度を用いるとしても、なお 5 つのパラメーターがある。そこで、最初の試みとして、Zn と Se の分子線強度と基板温度は、ZnSe で最適化された成長条件での値を用い、Mg 流量は ZnMgSe の成長において 7% 程度の Mg 組成が得られる条件として固定し、H<sub>2</sub>S 流量のみを変化させて ZnMgSSe 混晶の結晶成長を行った。この時の成長条件を、表 4.1 に示す。

図 4.15 に、EPMA (electron probe micro analysis) により測定した  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  の混晶組成  $x, y$  を示す。H<sub>2</sub>S 流量の増加と共に、S 組成のみが増加し、一方、Mg 組成は 8% でほぼ一定である。このことから、Mg、S 組成が 10% 以下の ZnMgSSe の成長においては、Mg、S 組成を Mg および S 流量によりほぼ独立に変えられることがわかった。よって、本研究で用いた原料組み合わせを用いて ZnMgSSe 系の GSMBE 成長を行えば、GRIN-SCH のような、格子整合を保ちつつ、組成を変えてゆく構造の作製が容易であることが期待できる。

Mg 組成が 10% 程度になるように (MeCp)<sub>2</sub>Mg 流量を設定した実験により、S 組成の変化は飽和傾向を示すようになるものの、Mg 組成が 10%、S 組成が 20% 以下の組成を持つ ZnMgSSe が成長可能であり、また、良好な組成の制御性をもって成長を行うことが可能なことも明らかになった。しかし、それ以上の S 組成を持つ、ZnMgSSe は、成長中のバックグラウンド圧を  $10^{-5}$  Torr 前半に抑えようとする、成長することが困難だった。

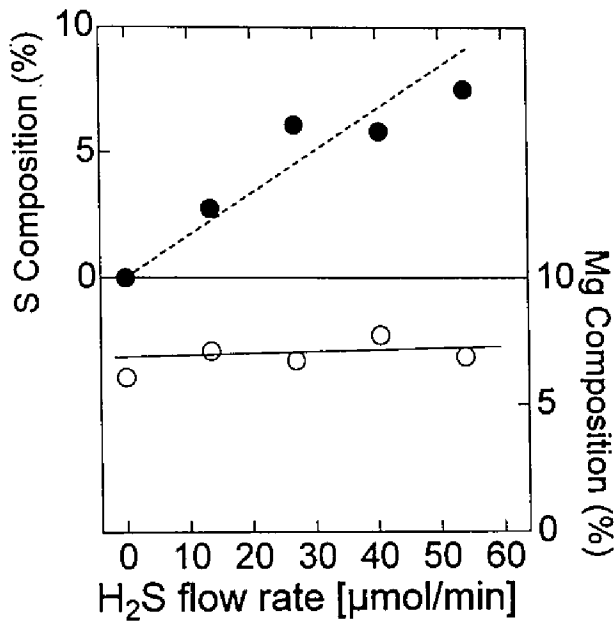


図 4.15: EPMA により測定した  $\text{H}_2\text{S}$  流量のみを変えて成長した  $\text{ZnMgSSe}$  の混晶組成  $x, y$ 。

すなわち、S の取り込みが飽和傾向を示すために、20% 以上の S 組成を得るためには、大量の  $\text{H}_2\text{S}$  を流さなければならないからである。 $\text{ZnSSe}/\text{ZnMgSSe}$  量子井戸構造においては、大きいバンドギャップの  $\text{ZnMgSSe}$ 、具体的には、Mg 組成 15%、S 組成 30% 程度が必要となる。この問題については、後に検討する。

#### 4.5.2 膜の品質

ここでは、 $\text{ZnSe}$  の成長条件を出発点とする方法で成長した Mg 組成 10%、S 組成 20% 程度の  $\text{ZnMgSSe}$  の特性について述べる。

##### 結晶性

図 4.16 に  $\text{GaAs}$  基板にほぼ格子整合した、コヒーレント成長  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{S}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$  膜の XRC を示す。コヒーレント成長は、X 線の (511) 回折を測定することにより、成長方向 ( $a_{\perp}$ ) および面内方向 ( $a_{\parallel}$ ) の格子定数を求め、面内方向の格子定数が  $\text{GaAs}$  の格子定数と一致することから確認した。この試料では、S 組成を格子整合の組成より少な目にしたために、 $\text{GaAs}$  の低角側に  $\text{ZnMgSSe}$  のピークが現れている。半値幅は 77 秒であり、また、

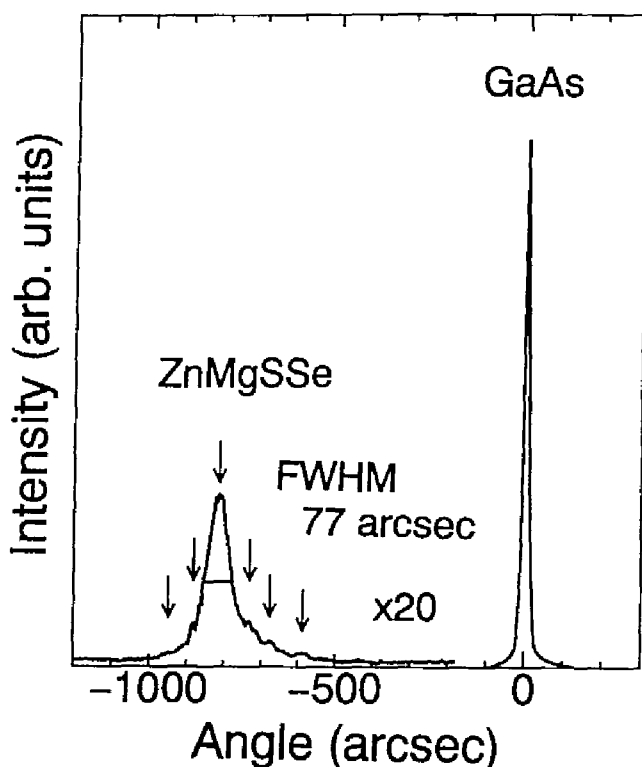


図 4.16: ZnMgSSe/GaAs の XRC。

少々分かりづらいが、薄膜の干渉に基づくフリンジが観察される。フリンジの位置から、フィッティングにより求めた ZnMgSSe 膜厚は  $3400\text{\AA}$  となり、成長時間から予想される膜厚とほぼ一致する。Scherrer の式により、理論半値幅を求めると、50 秒となり、実験値は、22 秒ほど大きいものの、比較的良い一致が得られた。すなわち、コヒーレント成長したことにより、XRC 半値幅が、400–600 秒 (ZnMgSe の場合) から 100 秒以下 (ZnMgSSe の場合) と大きく改善され、良好な結晶性の薄膜を得ることが可能になったことが分かる。

#### 光学的特性

次に、コヒーレント成長した  $\text{Zn}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{S}_{0.08}\text{Se}_{0.92}$  の 4.2 K PL スペクトルを図 4.17 に示す。深い準位からの発光は、バンド端の鋭い発光の  $1/400$  以下と、非常に弱い。格子緩和した ZnMgSe と比べると、格段に良好な光学的品質を持っていることが分かる。バンド端発光の起源を明らかにするために、反射測定を行った。その結果を図 4.18 に示す。バンド端発光エネルギー位置は、反射から求められる自由励起子位置よりも、4–6.5 meV



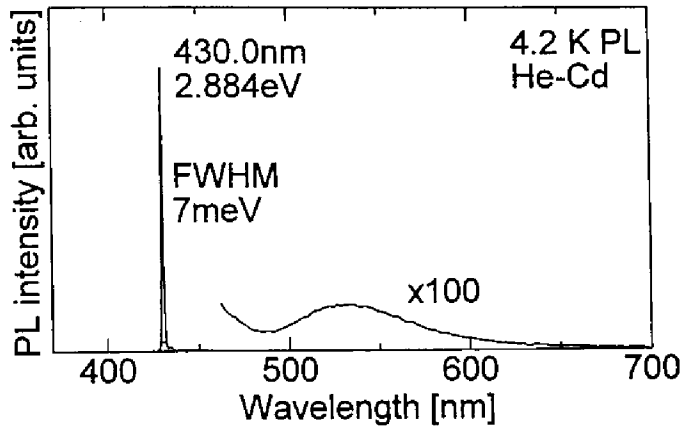


図 4.17:  $\text{Zn}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{S}_{0.08}\text{Se}_{0.92}$  の 4.2 K PL スペクトル。

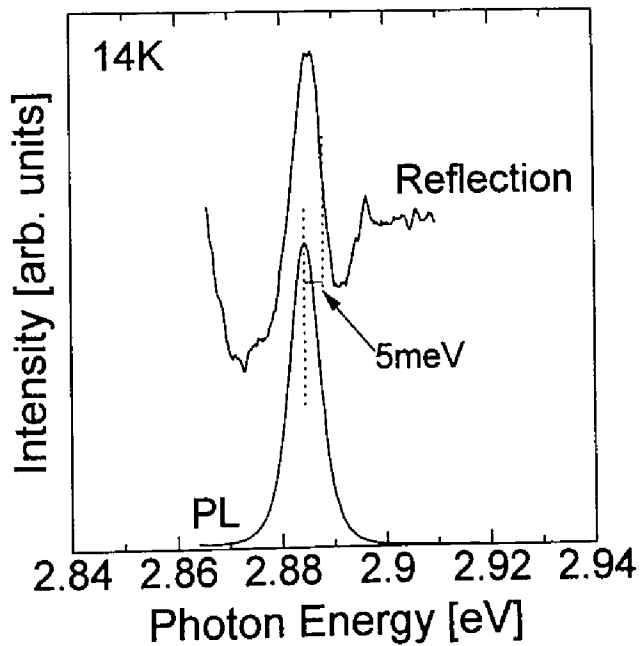


図 4.18:  $\text{Zn}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{S}_{0.08}\text{Se}_{0.92}$  の 4.2 K PL スペクトルと反射スペクトル。

程度低エネルギー側にある。このエネルギー差から考えると、バンド端の鋭い発光は、中性ドナー束縛励起子発光と考えられる。このドナーの起源は不明であるが、同様の条件で成長した ZnSSe の場合には、中性ドナー束縛励起子発光は自由励起子発光の数分の一程度の強度であったことを考えると、本研究で用いた  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の残留不純物である可能性が高い。有機金属 Mg は主に III-V 族のドーパント用として市販されているため、II-VI 族においてドナー性不純物となる Ga や Cl などが残留していても大きな問題として表面化しない。今後、不純物の同定とともに、II-VI 族用原料としての高純度化の取り組みが行われることが待たれる。

#### 表面平坦性

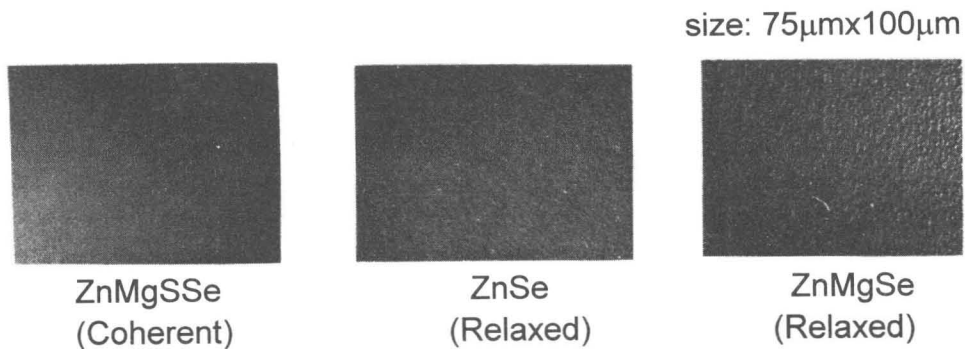


図 4.19: コヒーレント成長した ZnMgSSe、格子緩和を起こした ZnSe および ZnMgSe の表面モフォロジー。コヒーレント成長の場合には、表面は非常に平坦であるが、格子緩和した場合には、非常に荒れた表面になっている。

次に、格子整合してコヒーレント成長した ZnMgSSe と、格子整合していないために格子緩和を起こした ZnSe および ZnMgSe の表面モフォロジーについて述べる。肉眼で見ただけでは、どの試料の表面も鏡面に見えるが、微分干渉顕微鏡で観察すると図 4.19 に示すような表面となっていた。すなわち、格子緩和を起こした ZnSe、ZnMgSe では非常に荒れた表面になっているが、コヒーレント成長の ZnMgSSe の場合には、エッチング後の GaAs 基板と変わらない非常に平坦な表面になっている。表面モフォロジーは成長中の RHEED パターンにも反映される。コヒーレント成長した ZnSSe や ZnMgSSe の成長中は、細いストリークと、明るく鋭いスペキュラースポットが観察できるが、格子緩和を起

こした膜の成長中は、ストリークが太くぼやけた感じとなり、明確なスペキュラースポットが観察できなくなってしまう。

#### まとめ

格子整合を取り、コヒーレント成長することにより、XRC 半値幅が減少し、また、光学的特性、表面の平坦性も著しく改善されることが分かった。量子井戸の光物性などを議論するためには、高品質な結晶構造で、かつ平坦な界面を得ることが求められる。よって、格子整合してコヒーレント成長を実現することは必須と言える。

#### 4.5.3 ZnSe/ZnMgSSe ダブルヘテロ構造の作製と評価

GSMBE 成長により得られた ZnMgSSe エピタキシャル膜の特性評価の一つとして、DH 構造を用いた光励起レーザー素子の作製を行った。作製した素子構造を図 4.20 に示す。

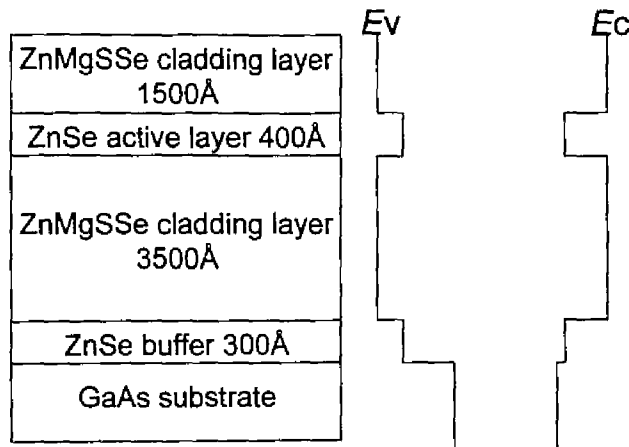


図 4.20: 本研究で作製した ZnSe/ZnMgSSe DH 構造。

作製した DH 構造の ZnMgSSe クラッド層のバンドギャップは、4.2 K PL 測定から、およそ 3.05 eV と見積もられる。これは、活性層である ZnSe のバンドギャップ 2.82 eV よりも 230 meV 大きく、キャリアの閉じ込めが有効に行われることが期待できる。ZnMgSSe 層の屈折率は、浮田らの報告による実験式 [4] を用いて計算すると、 $n_{\text{ZnMgSSe}} = 2.5$  となる。これは、ZnSe 層の屈折率  $n_{\text{ZnSe}} = 2.8$  よりも小さいことから ZnSe 活性層において光の閉じ込めも起こる。この構造において、光閉じ込め係数 ( $\Gamma_{\text{opt}}$ ) は 0.3 となる。

室温において、窒素パルスレーザーを用いて励起したときの、励起強度と端面からの

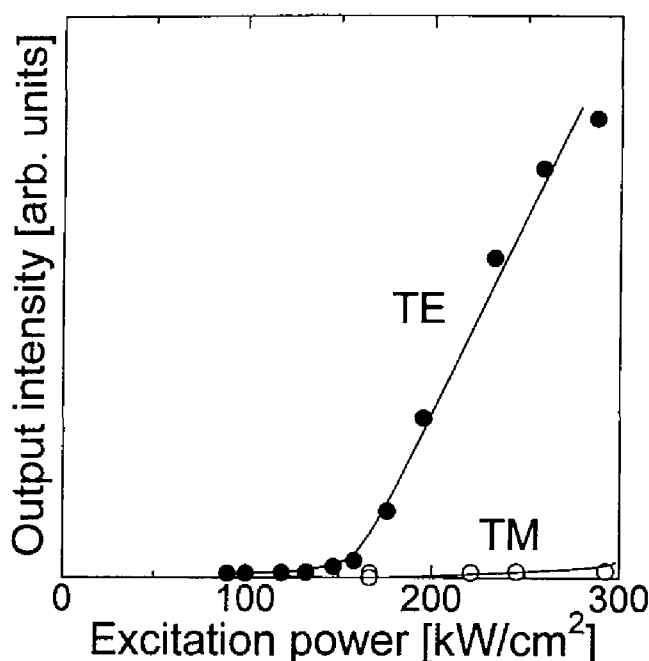


図 4.21: ZnSe/ZnMgSSe DH 構造の励起強度と端面からの TE/TM 偏光の発光強度の関係。

TE/TM 偏光の発光強度の関係を図 4.21 に、各励起強度における端面からの発光スペクトルを図 4.22 に示す。150 kW/cm<sup>2</sup> 付近を境に、TE 偏光の強度が急激に増大しており、TE モードのレーザー発振が起こっていることが分かる。図 4.22 に示すように、発振波長は 464nm の純青色、発光半値幅はおよそ 1.7nm であった。従来の MBE 法で作製されたほぼ同様の構造を持つ ZnSe/ZnMgSSe DH 構造では、室温において 150 kW/cm<sup>2</sup> という本研究と同等の発振しきい値が報告されている [23]。この結果は、本研究で提案した GSMBE 法によって、MBE 法と同等の品質を有する結晶が、作製できたことを示している。

#### 4.5.4 ワイドバンドギャップ化

今までの研究により、Mg、S 組成が、それぞれ 10%、20% の ZnMgSSe が、良好な品質を持って作製できるようになった。この組成の ZnMgSSe は、バンドギャップ 3.0eV 程度に相当する。ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の場合は、これである程度のバンドオフセットを確保できたことになる。しかし、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造においては、より大きなバンドギャップを持つ ZnSSe が井戸層となるために、少なくとも 3.2eV 程度の

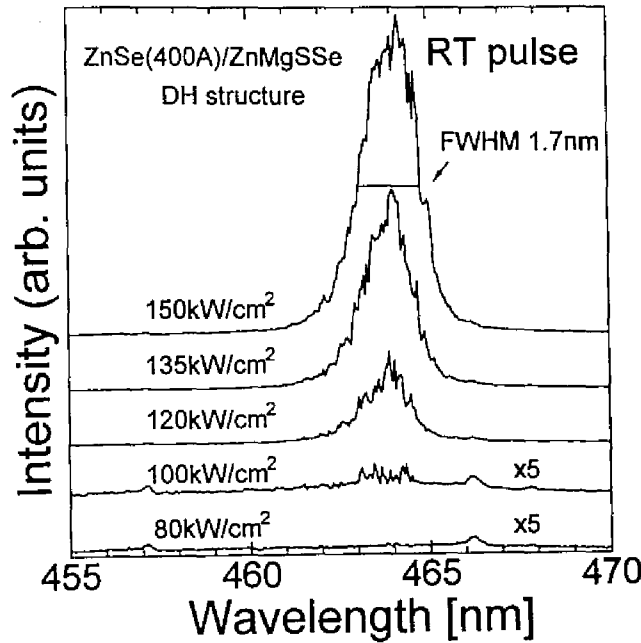


図 4.22: ZnSe/ZnMgSSe DH 構造の各励起強度と端面からの発光スペクトルの関係。

バンドギャップを持つ ZnMgSSe が障壁層として必要である。すなわち、Mg 組成、S 組成の更なる増大を実現する必要がある。

今までの成長において、バンドギャップを制限していたのは、 $\text{H}_2\text{S}$  の流量である。つまり、成長中のバックグラウンド圧力を  $10^{-5}$  Torr 前半に収めるために、大量の  $\text{H}_2\text{S}$  を流すことはできず、そのために S 組成の最大値が制限されていたのである。

また、S 組成が 20% を越えるような領域では、ZnSe の最適成長条件に Mg、S を加えるというアプローチは望ましくないものと考えられる。つまり、格子整合を取るためには、Mg:S をほぼ 1:2 の割合で入れる必要があるから、大きなバンドギャップを持つ ZnMgSSe の成長では、S が多くなり、VI/II 比が、当初の ZnSe の成長とはかなり変わってしまう可能性がある。

そこで、ワイドギャップ化のために S の取り込み量を増やし、成長条件をより適正なものとするために、以下の方針で、成長条件の最適化を行った。

1.  $\text{Zn}_3(\text{MeCp})_2\text{Se}$  の量をすべて下げ相対的な  $\text{H}_2\text{S}$  の量を上げる。この場合、成長速度は、遅くなるものの、相対的な  $\text{H}_2\text{S}$  流量の増加が実現できる。

2. 基板温度を下げSの付着係数を上げる。少ない $\text{H}_2\text{S}$ 流量で高いS組成を実現できるようにする。ただし、基板温度を下げすぎると、表面のマイグレーションが不活発になる、不要な有機基の熱分解・脱離が弱くなる、不純物の取り込み率が高くなる、などの理由により結晶性が悪化する恐れもある。
3. Seの分子線強度を下げる。つまり、 $\text{H}_2\text{S}/\text{Se}$ の相対比を上げることにより、少ない $\text{H}_2\text{S}$ 流量で、より大きなS組成を実現できる。また、Sが入る分を考慮して、Seを下げることにより、ZnMgSSeの成長における、VI/II比を適正に保つことができる。ただし、ZnSeバッファ層の成長においては、Znがやや多めになってしまう。

これらの取り組みの結果、4.2 Kで3.2 eVのバンドギャップを持つGaAs基板にコヒーレント成長したZnMgSSeが作製可能となった。図4.23に4.2 K PLスペクトル、図4.24にXRCを示す。4.2 K PLスペクトルにおいて、深い準位からの発光が、かなり大きくなっている。また、XRC回折半値幅も、150秒程度に増大しており、結晶性が多少劣化していることがうかがえる。

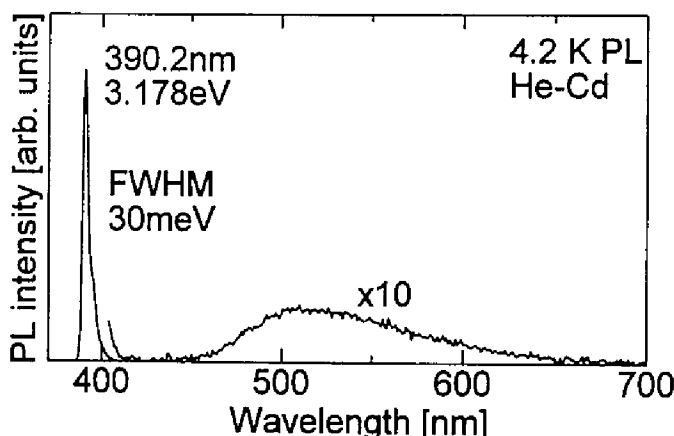


図 4.23: GaAs 基板に格子整合した 3.2 eV のバンドギャップを持つ ZnMgSSe の 4.2 K PL スペクトル。

結晶性の悪化の原因としては、次のことが原因として考えられる。一つは、MgS はそもそも岩塩構造が最も安定であり [24]、大きな Mg、S 組成においては、安定な岩塩構造を取ろうとするために、それに起因して結晶欠陥が発生する可能性が考えられる。また、成長方法に関しても、未クラッキングの  $\text{H}_2\text{S}$  や  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  の存在や、装置の排気能力の限界のため成長条件の最適化が十分に行えなかったなどのことも考えられる。本研究で

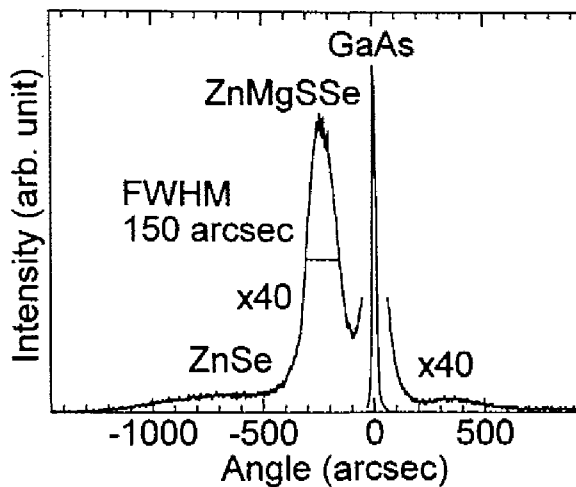


図 4.24: 3.2eV のバンドギャップを持つ ZnMgSSe/ZnSe 構造の XRC。

は時間的、装置的な問題のため、残念ながらこれらを解明するには至らなかった。結晶性の向上は、ZnMgSSe の GSMBE 成長における今後の課題である。

しかしながら、表面の平坦性は、微分干渉顕微鏡による観察では良好であり、成長後の RHEED パターンも鋭いストリークとスペキュラースポットが明確に観察されていた。また、この ZnMgSSe 表面上に、ZnSe や ZnSSe を成長した場合でも、10 周期程度の RHEED 振動などが観察され、2 次元成長が確認されたので、本研究では、量子井戸の障壁層として求められる品質は、ある程度満たされているものと判断し、この膜を ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸層の障壁層として用いることにした。実際に、第 7 章で述べるように、作製した ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸は良好な光学的特性を示している。

## 4.6 まとめ

本章では、ZnMgSSe の GSMBE 成長を新たに提案し、その確立を目指して研究を行った結果について述べた。

まず、使用する原料の検討を行った。成長中の組成制御を可能にするために、Mg および S の原料をガスソース原料  $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  および  $\text{H}_2\text{S}$  とすることにした。次に、四元混晶の結晶成長の基礎となる、ZnSSe、ZnMgSe 三元混晶の結晶成長をおこなった。 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$  は、一般にはドーパント原料として用いられており、II-VI 族への成長への報告はなかったが、ZnMgSe 三元混晶の成長の結果から、この原料が成長へ適用可能であることを初め

て示した。

三元混晶で得られた成長条件を元に、ZnMgSSe 四元混晶の結晶成長を行った。 $(\text{MeCp})_2\text{Mg}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  流量を変えることにより、Mg、S 組成それぞれ 10%、20% 以下の ZnMgSSe を再現性良く作製できることが分かった。作製したコヒーレント成長 ZnMgSSe は、4.2 K において、バンド端の励起子関連の発光が支配的な優れた光学特性を示し、X 線回折半値幅 100 秒以下の良好な結晶性、また、荒れのない非常に平坦なモフォロジーを示し、高品質な結晶成長が実現できた。この膜の評価の一貫として、ZnSe/ZnMgSSe DH 構造を作製し、光励起レーザー発振を試みたところ、室温において  $150\text{ kW/cm}^2$  という低しきい値のレーザー発振を実現することができた。

さらに、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造において、十分なバンドオフセットを確保するために、Mg、S 組成の増大による ZnMgSSe のワイドバンドギャップ化への取り組みを行った。成長条件の最適化により、多少の結晶性の劣化は見られたものの、4.2 K において約 3.2 eV のバンドギャップを有する、ZnMgSSe が作製が可能となった。

以上の結果により、本研究で計画していた ZnSe/ZnMgSSe および ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の作製が可能となった。



## 参考文献

- [1] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1620.
- [2] T. Ohnakado, Y. -h. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1668.
- [3] H. Okuyama, Y. Morinaga and K. Akimoto, J. Crystal Growth **127** (1993) 335.
- [4] M. Ukita, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi and K. Akimoto, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2082.
- [5] H. Okuyama, S. Itoh, M. Ikeda and A. Ishibashi, LEOS '95. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1995 Annual Meeting. 8th Annual Meeting. Conf. Proc., **2** (1995) 129.
- [6] R. E. Honig, RCA Rev. **23** 1962 No.4.
- [7] K. Ohkawa, I. Takeishi, S. Hayashi, S. Yoshii, A. Tsujimura, T. Karasawa and T. Mitsuyu, Phys. Status Solidi B **187** (1995) 291.
- [8] Sz. Fujita, S. Hayashi, M. Funato, T. Yoshie and Sg. Fujita, J. Crystal Growth **107** (1991) 674.
- [9] Y. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L451.
- [10] M. Imaizumi, Y. Endoh, M. Suita, K. Ohtsuka, T. Isu and M. Nunoshita, J. Cryst. Growth, **150** (1995) 707.
- [11] K. Ichino, Y. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita and S. Fujita, J. Cryst. Growth **117** (1992) 527.
- [12] T. Yao, Y. Makita and S. Maekawa, Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 97.
- [13] T. Niina, T. Minato and K. Yoneda, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L387.
- [14] K. Ohkawa, T. Mitsuyu and O. Yamazaki, Extended Abst. 18th Conf. on Solid State Device and Materials, Tokyo, 1986, 635.
- [15] K. Ohkawa, T. Karasawa and T. Mitsuyu, J. Crystal Growth **111** (1991) 797.
- [16] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt and M. A. Hasse, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2127.

- [17] Morton International, Inc. Products catalog 1995.
- [18] M. L. Timmons, P. K. Chiang and S. V. Hattangady, *J. Crystal Growth* **77** (1986) 37.
- [19] Y. Wu, T. Toyoda, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L144.
- [20] T. Yao, Y. Miyoshi, Y. Makita and S. Maekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 369.
- [21] T. Yao and S. Maekawa, *J. Crystal Growth* **53** (1981) 423.
- [22] H. Okuyama, T. Kawasumi, A. Ishibashi and M. Ikeda, *J. Crystal Growth* **175** (1997) to be published.
- [23] H. Okuyama, F. Hiei and K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L340.
- [24] H. J. Lozykowski, P. O. Holtz and B. Monemor, *J. Electron. Materials* **12** (1983) 2129.

## 第 II 部

### 量子井戸における励起子光物性の探索

## 第 5 章

# ZnMgSSe 系量子井戸構造と励起子物性

### 5.1 はじめに

本研究の目的は、ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造における励起子光物性の探索にある。ZnMgSSe 系は、GaAs 基板に格子整合を取りながら、バンドギャップを大きく変化させることができる材料であり、従来の ZnCdSSe 系に比べて格段に大きな量子井戸構造の設計の自由度を持つ系である。本研究では、励起子物性の観点において特徴を持つ、ZnSe/ZnMgSSe 系と ZnSSe/ZnMgSSe 系を研究対象として取りあげ、量子井戸構造の作製と光物性の評価を行った。本章では、ZnSe 系量子井戸構造に関する研究の背景について述べ、次に上述の 2 つの系を採用した動機と、そこにおいて着目すべき励起子物性について概説する。

### 5.2 ZnSe 系量子井戸構造の研究背景

IIb-VIb 族化合物半導体である、ZnSe 系半導体材料は、可視短波長領域に相当するバンドギャップを有しているために、青色発光材料として古くから研究が進められてきた [1]。量子井戸構造においては、2 次元的な励起子の閉じ込めにより、励起子の結合エネルギーが、バルクの値の最大 4 倍まで増大することが、理論的に示されている [18]。ZnSe の励起子の結合エネルギーは 21meV と、バルク状態であっても大きな値を持っており [3]、この 4 倍の大きさの結合エネルギーが実現されたとすると、その値は、84meV となり、室温における熱エネルギー 26meV を大きく上回る。よって、ZnSe 系量子井戸構造においては、室温においても大きな励起子の光物性が発現することが期待され、物理的興味のみならず、工学的応用の観点からも注目され、多くの研究が進められてきた。

例えば、Kolodziejski らは、Mn が、Zn サイトを置換して、バンドギャップを増大させることに着目し、ZnSe/ZnMnSe 量子井戸構造を作製している [4]。この系は、ZnMnSe が格子緩和しているため、ZnSe に引っ張り歪み加わるという特徴がある。Fujita らは、ZnSSe 三元混晶を障壁層として用いて、ZnSe/ZnSSe 量子井戸構造を作製した [5]。この系では、平均格子定数を GaAs 基板に格子整合させることができるので、格子緩和が起こらず、高品質な系を構築できるという利点がある。また、この場合、ZnSe には若干の圧縮歪み加わる。Samarth らは、ZnCdSe/ZnSe 量子井戸構造を作製している [21]。この構造では、大きなバンドオフセットが実現でき、さらに ZnCdSe に大きな圧縮歪み加わるという特徴がある。しかし、これら三つの系は、すべて二元/三元もしくは、三元/二元の系であるために、いわゆるコモンアニオン、コモンカチオンルールにより、電子、正孔両方に対して強い閉じ込めを実現することはできないという共通の問題点があった。Kawakami らは、三元/三元の ZnCdSe/ZnSSe 量子井戸構造を作製した [6]。この系では、電子、正孔共に強い閉じ込めを実現し、かつ、構造もコヒーレント成長であるために高品質である。この構造においては、最高で 150meV、90meV というかなり大きな価電子帯、伝導帯オフセットが得られるものの、井戸層には大きな圧縮歪み加わっており、井戸層の厚さとオフセットの間にトレードオフの関係があり、それ以上の設計の自由度の拡大は望めなかった。

1992 年、ZnSSe に IIa 族である Mg を導入した、ZnMgSSe の成長が報告され [7]、この材料は、GaAs 基板に格子整合を保ちつつ大きなバンドギャップを取りうることが示され、さらに、コモンアニオン、コモンカチオンルールから、ZnMgSSe は ZnSe に対して、価電子帯、伝導帯共に大きなバンドオフセットが実現できることが理論的に明らかにされた [6, 7]。この ZnMgSSe 材料の応用は、主にレーザーダイオードへと向けられ、ZnSe/ZnMgSSe ダブルヘテロ構造 [10]、ZnSe/ZnMgSSe 多重量子井戸構造 [11]、そして ZnCdSe/ZnSSe/ZnMgSSe 分離閉じ込めヘテロ構造において [12]、電流注入でのレーザー発振の記録がつぎつぎと塗り替えられ、現在では 100 時間以上の室温連続発振が報告されている [13]。

本研究は、この ZnMgSSe を、量子井戸構造における、歪み、バンドオフセットなどを自由に設定することを可能にする材料として着目し、ZnSe 系量子井戸構造の励起子光物性の探求のために最適な材料として位置づけた。そして、その特徴を最大限に生かすために、井戸層、障壁層で異なった Mg、S 組成を持つ量子井戸構造を作製可能な成長技術である、ZnMgSSe のガスソース分子線エピタキシー法を提案し、その確立を本研究の前

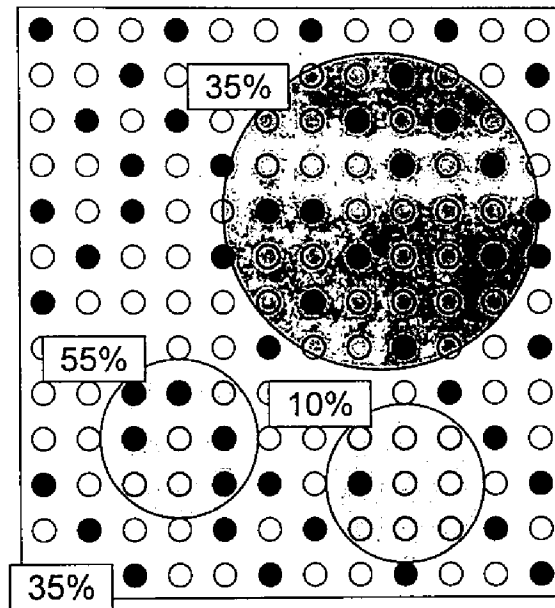


図 5.1: 混晶における、組成の揺らぎ。

半で行った。この技術により、 $\text{ZnS}_u\text{Se}_{1-u}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$  量子井戸構造の作製が可能になった。

## 5.3 励起子の光物性と本研究の着目点

### 5.3.1 局在励起子

図 5.1 に模式的に示すように、混晶は、十分大きな領域 (図中で大きな円) を取ってみれば、結晶中のどの部分においても、一定の混晶組成を持っている。しかし、その領域の半径が格子定数の数倍程度まで小さくすると (図中の小さな円)、体積中に含まれる格子点の数が少なくなるために統計的な揺らぎを受ける。II-VI 族半導体の励起子は、そのボア半径が  $30\text{\AA}$  程度と格子定数 ( $5\text{--}6\text{\AA}$ ) の数倍しかないのでこの揺らぎの効果を大きく受ける。

この統計的な揺らぎが、混晶ブロードニングと呼ばれる励起子の発光・吸収半値幅の

増大をもたらす。つまり、励起子が結晶中のどの場所に存在するかにより、励起子の感じとる混晶組成、つまり、バンドギャップが変化するために、発光・吸収の半値幅が増大するのである。その半値幅は、以下の式で表される [1]。

$$\Gamma = 2.36 \frac{dE_g}{dx} \sqrt{\frac{x(1-x)}{4V_{ex}/a^3}}$$

ここで、

$$E_g(x) = E_{g-A}(1-x) + E_{g-B}x - bx(1-x)$$

$$V_{ex} = 8\pi a_{ex}^3$$

であり、 $a_{ex}$ は、励起子のボーア半径、 $a$ は格子定数、 $x$ は平均の混晶組成である。さらに、混晶の井戸層を持つ量子井戸構造になった場合、井戸層においては二次元閉じ込めにより励起子の体積がさらに小さくなるためにより顕著に混晶揺らぎを受ける。

混晶揺らぎの効果が大きくなり、混晶ブロードニングの半値幅が熱エネルギーを大きく上回るようになると、励起子が結晶中のすべての位置に均一に分布しているとは考えられなくなってくる。すなわち、バンドギャップの小さい領域に励起子が局在化するようになる。

Ding らは、低温におけるレーザー発振機構に関して、励起子の局在化が光学利得に関与していることを提案した [11]。局在化準位は、状態密度が非常に小さいために、非常にわずかなキャリア密度で反転分布が起こるというものである。局在励起子のこのような物性を利用することによる、レーザー発振の低しきい値化も提案されている。ただし、少ない状態密度を利用する方法なので、光学利得が小さく、また、すぐに利得が飽和してしまうなどの問題もある。

局在化の過程としては、混晶揺らぎ以外にも、井戸層の厚さ (界面) 揺らぎによるものが [3]、提案されている。

局在励起子物性は、励起子のボーア半径が小さいという特徴を持つ II-VI 族の量子井戸で特に強く発現する物性である。さらに、低しきい値で反転分布が実現可能な系として、工学的応用上も興味深い。

### 5.3.2 励起子分子

励起子は、電子と正孔が、水素原子類似状態を形成したものである。それと同様に、二つの励起子が結合することにより、水素分子類似状態を形成することが考えられる。この状態を、励起子分子と呼ぶ [15, 16]。

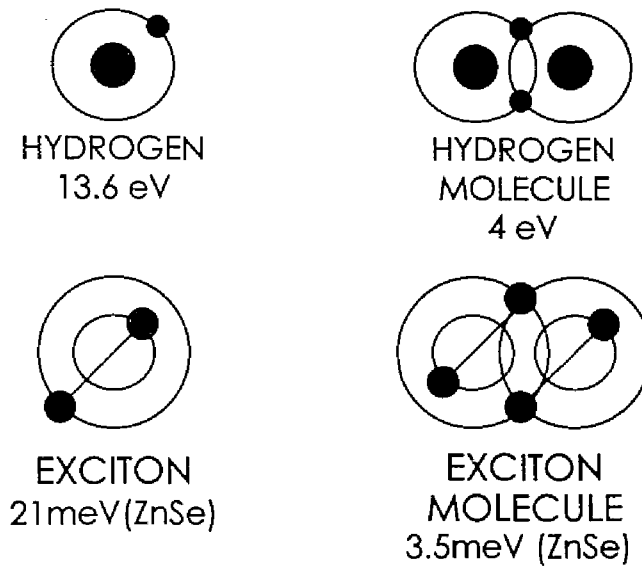


図 5.2: 水素原子と励起子、水素分子と励起子分子。

励起子分子は、2つの励起子の衝突、結合により形成される。また、励起子分子のエネルギーの半分のエネルギーを持つ光子の、二光子吸収過程により直接的に生成することもできる。

励起子分子のエネルギー ( $E_m$ ) は、

$$E_m = 2E_x - E_b^m$$

と表される。ここで、 $E_x$ は励起子のエネルギーであり、 $E_b^m$ は励起子分子の結合エネルギーである。励起子分子の結合エネルギーの計算は、4体問題となるために、厳密解を得ることはできないが、変分法を用いた計算が報告されている [17]。ZnSe の場合、励起子の結合エネルギーが 21 meV なのに対して、励起子分子の結合エネルギーは 3.5 meV と報告されている。

励起子分子の発光過程は、図 5.3 に示すように励起子と光子への分解過程、すなわち励起子分子-励起子遷移により起こる。よって、その発光エネルギーは、エネルギー保存則および運動量保存則より、

$$h\nu = \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 2E_x - E_b^m \right) - \left( \frac{\hbar^2 k^2}{m} + E_x \right) = E_x - E_b^m - \frac{\hbar^2 k^2}{4m}$$



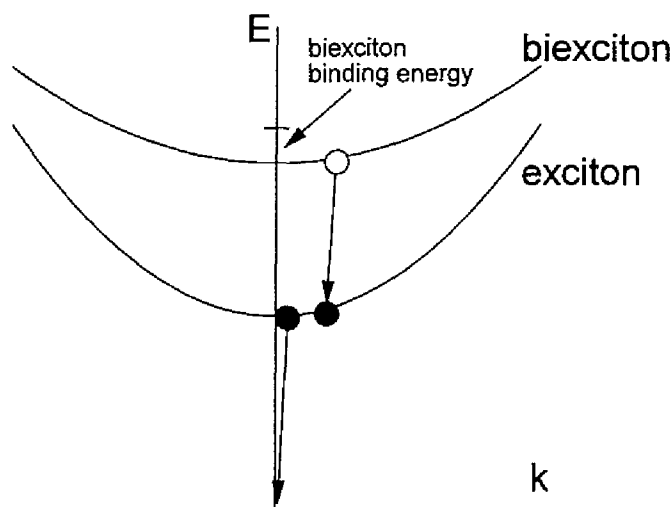


図 5.3: 励起子分子-励起子遷移発光。

となる。ここで、 $m$  は励起子の質量。 $k$  は励起子分子の運動量である。 $k=0$  の場合を考えると、励起子分子による発光は、励起子発光より、励起子分子の結合エネルギー分だけ低エネルギー側に現れる。

励起子分子発光の特徴としては、一つに、すべての運動量空間の励起子分子が発光可能なことが挙げられる。発光後に残される励起子に運動量を与えることが可能だからである。励起子発光の場合には、運動量保存則のため、 $k \sim 0$  の励起子のみしか発光に寄与できないことと対照的である<sup>1</sup>。よって、励起子分子発光は、励起子発光に比べて広い半値幅を持つ。また、その発光スペクトルから、励起子分子の運動量の分布の情報を知ることができる。

励起子分子のもう一つの特徴として、巨大振動子強度が挙げられる。基底状態から光吸収により励起子を生成したときの振動子強度  $W_{ex}$  と、励起子の存在下において光吸収により励起子分子を生成するときの振動子強度  $W_c$  の比は、

$$\frac{W_c}{W_{ex}} = \left[ \int dR g(R) \right]^2 \rho_{ex}$$

となる [18]。近似計算によると、この値は、 $64\pi a_{ex}^3 \rho_{ex}$  と求められる。非常に大きな振動

<sup>1</sup> 正確には、励起子と電磁場の混成モードである励起子ポラリトンとして光学過程を考えなければならない。

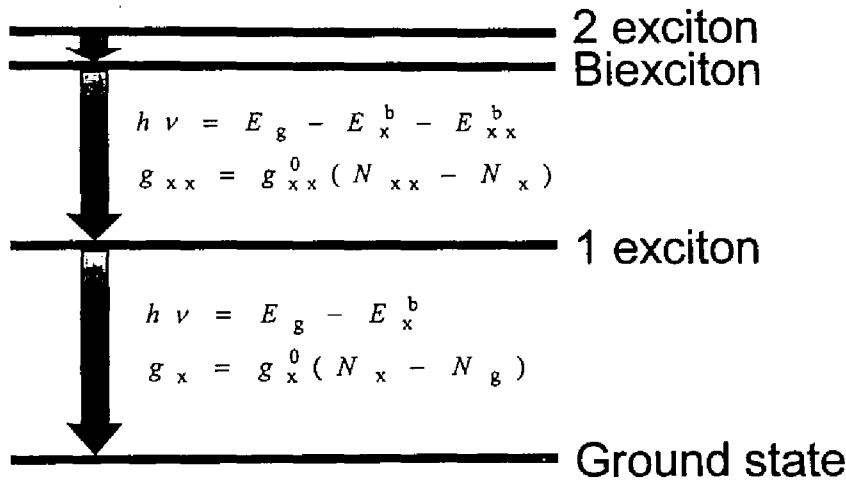


図 5.4: 励起子分子-励起子遷移による光学利得。

子強度を持つことがわかる。二光子吸収においても同様の巨大振動子効果があるため、強い光学非線形性が現れる。

さて、励起子分子の特徴について述べてきたが、これらの物性をどのように光デバイスという工学的応用に結びつけることができるだろうか。Shionoya は、その一つとして、半導体レーザーへの応用を提案している [19]。以下に、Shionoya の提案を紹介し、その実現のためにどのような励起子物性についての基礎的研究が必要かについて考えたい。

励起子分子という存在は、それ自体が一種の反転分布状態にあると考えられている。すなわち、図 5.4 のような基底状態、励起子状態、励起子分子状態を考えると、励起子分子-励起子遷移の光学利得は、励起子分子の数と励起子の数の差、つまり、

$$\alpha = g(N_{xx} - N_x)$$

と表される。すなわち、励起子分子の数が励起子の数を上回れば、ただちに光学利得が生じることが分かる。よって、結晶中に励起子分子が一つだけ存在している状態は、反転分布状態になるわけである。よって、励起子分子の結合エネルギーを大きくすることにより、励起子分子が容易に形成され、また、容易に熱解離しないような状態を作り出すことができれば、励起子分子の数が励起子の数を上回り、非常に低しきい値のレーザー発振が

実現できる可能性がある。

しかし、ZnSe の励起子分子の結合エネルギーは、3.5meV と非常に小さい。そのため、極低温でのみしか励起子分子は観察されない。まず、励起子分子の結合エネルギーを大きくすることが必要である。励起子分子の結合エネルギーは、励起子の結合エネルギーに対する比で与えられるから、励起子の結合エネルギーを大きくすれば、それに付随して大きくすることが可能である。さらに、その比も、二次元的な閉じ込めにより増大することが、理論的・実験的に Kleinmann から報告されている [20]。完全に二次元閉じ込めがされたとすると、励起子の結合エネルギーは4倍に、励起子と励起子分子の結合エネルギーの比は電子-正孔の質量比にもよるが 0.6-0.2 程度になるので、ZnSe の場合、最も楽観的な見積もりでは、 $21 \times 4 \times 0.6 = 50\text{meV}$  になり、室温の熱エネルギーを大幅に上回る励起子分子の結合エネルギーが実現できることになる。しかし、理論的な見積もりは、バンドオフセットが無限大であると仮定している。よって、実在の、有限のバンドオフセットを持つ系では、かなり異なったものとなることが予想されるので、これを実験的に明らかにして行くことが必要である。

また、量子井戸中における励起子分子の形成・解離・発光などの過程を明らかにすることも重要である。励起子分子によるレーザ発振を実現するという観点では、励起子分子の数が励起子を上回る状況を作ることができるのか、上回ったとしても実際に誘導放出が起こるのであるのか、などが興味のあるところである。

## 5.4 本研究で取りあげる系の特徴

### 5.4.1 ZnSe/ZnMgSSe 系

ZnSe/ZnMgSSe 系は、ZnMgSSe を用いることにより初めて実現可能になった特徴を持っている。それは、井戸層に非混晶材料である ZnSe を用いながら、大きなバンドオフセットが実現できるという特徴である。よって、この系を用いれば、従来の ZnCdSe/Zn(S)Se 系で支配的であった混晶揺らぎを大きく抑制することができる。このことは、二つの利点がある。一つは、混晶揺らぎが抑えられることにより、混晶ブロードニングによる発光半値幅の増大を防ぎ、鋭い励起子の発光・吸収が観察できることである。すなわち、励起子に近接して現れる、励起子分子の発光を、明確に分離して観察することが可能になると期待され、より詳細な励起子分子の光物性の評価が実現できる。もう一つは、混晶揺らぎが抑えられることにより、混晶揺らぎによる局在化をほぼなくすることができることである。

励起子の局在化がある場合、ない場合の光物性を比較することにより、より局在化の働きをより明確に理解することができ、局在化に関する深い知見を得ることができるものと考えられる。このような利点があることに着目し、本研究では、ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の光物性の研究を行う。

#### 5.4.2 ZnSSe/ZnMgSSe 系

ZnSe 系量子井戸構造の研究は、今まで主に圧縮歪み量子井戸において行われていた。これは、大きなバンドオフセットが実現できる系が、圧縮歪み量子井戸以外になかったというのが理由の一つであろう。圧縮歪み量子井戸においては、重い正孔の励起子が発光過程に関与する。一方、引っ張り歪み井戸を用いることにより、軽い正孔の励起子の物性を引き出すことが考えられる。従来系では、ZnSe/ZnMnSe 系が唯一これに相当するものであった。しかし、この系は、励起子分子の観察など興味深い物性が報告されているものの [4]、バンドオフセットが小さく、格子緩和しており結晶の品質に問題があった。本研究は、ZnMgSSe を用いることにより、ZnSSe/ZnMgSSe 引っ張り歪み量子井戸構造が構築可能なことに着目した。この系は、バンドオフセットが大きく、コヒーレント成長であり、歪みの量なども任意のものが作製可能という、大きな設計の自由度を持っている。

重い正孔と軽い正孔とは、波動関数の違いや、有効質量の違いなどにより異なった光物性が期待できる。特に、励起子を考えた場合、ボーア半径や波動関数の違いから、多体効果や局在化などに関して異なった振る舞いをするのが期待され、物理学的に興味深く、また、それを解明することは、新しいデバイス応用への道を切り開ける可能性もある。本研究では、そのような観点で ZnSSe/ZnMgSSe 系を取りあげ、その物性の評価を行った。

### 5.5 ZnMgSSe 系量子井戸構造の設計

#### 5.5.1 臨界膜厚

基板と薄膜との間に格子不整合が存在するヘテロエピタキシー成長においては、薄膜が薄い場合には、結晶格子が歪むことにより格子不整合を解消するが、薄膜が厚くなってくると、格子変形の弾性エネルギーが原子間の結合を切るエネルギーを上回り、結晶中に転位を生じ歪みを緩和する。転位を生成することなく格子が歪んだ状態で薄膜が成長することをコヒーレント成長、もしくはシュードモルフィック成長と呼び、転位が導入され歪みが緩和した場合を格子緩和と呼ぶ。そして、この両者の境界となる膜厚を臨界膜厚と

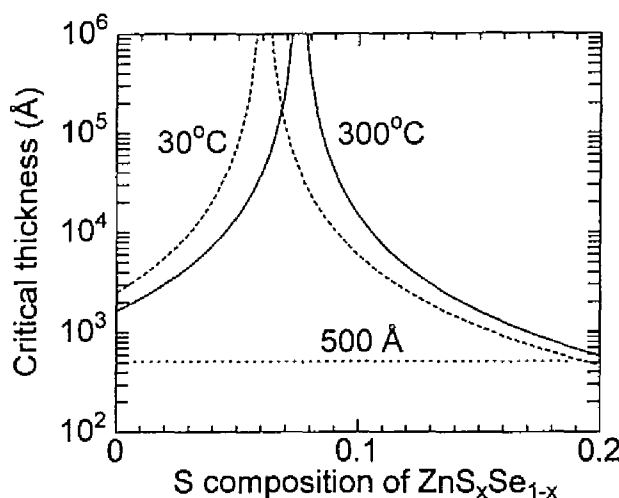


図 5.5: GaAs 基板上に成長した ZnSSe エピタキシャル膜の臨界膜厚。

いう。

転位が入ってしまうと、結晶の品質は著しく劣化してしまう。歪みを積極的に制御して導入する歪み量子井戸構造の設計のためには、その臨界膜厚を計算・実験により見積もり、設計する構造をその範囲内に抑えることが重要である。

臨界膜厚の計算にはいろいろなモデルが提案されている [21, 22, 23]。しかし、一般に実験結果と計算結果との間には大きな差が生じてしまう。これは、臨界膜厚は材料自体の性質だけで決まるのではなく、結晶成長のモードによっても変化するためである。よって、正確な値を求めるためには、それらすべてを考慮する必要がある。

そこで、本研究では、半経験的な次のようなモデルで臨界膜厚の見積もりを行うことにした。すなわち、次式により表される歪みによる弾性エネルギーが、あるしきい値を超えたところで、転位が導入されると考え、その時の膜厚を臨界膜厚とする。

$$E = \frac{Y}{1-\nu} f^2 h$$

ここで、 $Y$  はヤング率、 $\nu$  はポアソン比、 $f$  は変形度である。しきい値を求めるためには、ZnSe 膜において実験的に報告されている臨界膜厚である  $1500 \text{ \AA}$  を用いた。なお、しきい値エネルギーは、歪みの量や圧縮、引っ張りの方向、S 組成などに依存せず一定とし、歪み量  $f$  のみを各組成、各温度について求めた。その計算結果を図 5.5 に示す。

ZnSe/ZnMgSSe に関しては、ZnMgSSe が GaAs 基板に格子整合していれば、ZnSe 井戸層の合計膜厚が  $1500 \text{ \AA}$  を越えない限り格子緩和は起こらないと考えて良いだろう。

ZnSSe/ZnMgSSe に関しても、同様に ZnMgSSe が GaAs 基板に格子整合している場合、S 組成 20% で、合計膜厚 500 Å が臨界膜厚となる。したがって、多重量子井戸構造を作製する場合には、ZnMgSSe の格子整合を正確にとり、不要な弾性エネルギーを蓄積しないようにする注意が必要である。

ところで、この計算結果は、引っ張り歪みと圧縮歪みが完全に対称になっているが、多くの材料系において、引っ張り歪みの場合の臨界膜厚の方が、同じ歪み量を持つ圧縮歪みの場合の臨界膜厚よりも小さくなる非対称性が報告されている [24, 25]。本研究で扱う ZnSSe 系でも同様の傾向があることが考えられるので注意が必要であろう。

### 5.5.2 バンドオフセット

量子井戸の電子状態を理論計算により予測し、それに基づいて構造を設計、評価結果を解析することは不可欠である。なかでも、バンドオフセットは大きな影響力を持つために特に重要である。ZnSe 系 II-VI 族半導体では、このバンドオフセットが、Harrison の LCAO 理論で比較的よく近似できることが知られており、本研究でもこの方法でバンドオフセットを見積もることとした。ここに簡単にその方法を紹介する。

Harrison の LCAO 理論は、陽イオン (cation)、陰イオン (anion) それぞれについて最外殻の軌道、すなわち  $s, p_x, p_y, p_z$  の計 8 つを基底として用い、最近接原子間の相互作用を考慮した強結合近似 (tight binding approximation) である [26]。この計算は、 $(8 \times 8)$  の行列の固有値問題に帰着される。この方法で、バンド構造のエネルギー ( $E-k$ ) 分散を求めることができるのであるが、今回は、バンドオフセットについて知りたいので、 $\Gamma$  点 ( $k=0$ ) でのエネルギーがわかればよい。その場合、 $(8 \times 8)$  の行列は、簡単に対角化できて、その結果は、次の式で表される。

$$\begin{cases} E = \frac{\epsilon_s^c + \epsilon_s^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_s^c - \epsilon_s^a}{2}\right)^2 + (4V_{ss\sigma})^2} \\ E = \frac{\epsilon_p^c + \epsilon_p^a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_p^c - \epsilon_p^a}{2}\right)^2 + (4(V_{pp\sigma}/3 + 2V_{pp\pi}/3))^2} \end{cases}$$

ここで、第 2 式のエネルギーは  $p_x, p_y, p_z$  の三重縮退である。 $\epsilon_s^c$  などはそれぞれ陽イオン、陰イオンの  $s$  軌道、 $p$  軌道の真空準位からのエネルギー位置である。また、 $V_{ss\sigma}$  は  $s$  軌道間の  $\sigma$  結合に、 $V_{pp\sigma, \pi}$  は  $p$  軌道間の  $\sigma$  結合および  $\pi$  結合に相当する行列要素であり、理論値

に経験的な補正を加えた結果として以下の値を用いる。

$$\begin{aligned} V_{ss\sigma} &= -1.40 \frac{\hbar^2}{m d^2} = -10.668/d^2 \\ V_{pp\sigma} &= 3.24 \frac{\hbar^2}{m d^2} \\ E_{xx} &= V_{pp\sigma}/3 + 2V_{pp\pi}/3 = -0.81 \frac{\hbar^2}{m d^2} \end{aligned}$$

なお、 $d$  は結合長であり、閃亜鉛鉱構造では格子定数  $a$  との関係は、

$$d = \sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2} \cdot a = 0.433013a$$

である。

ここで用いた LCAO 理論について注意しなければならないことがある。LCAO 近似は価電子帯についてはかなりよい近似解を与えるが、伝導帯に対しては定性的な結果しか与えられないということである。これは、基底として用いている関数が計 8 つしかないことによる。すなわち、この 8 つの基底により作られる 8 本のバンド以外には、(エネルギー的に) 近い位置に他のバンドがない価電子帯は良い結果が得られるが、実際はこの 8 つ以外により作られる高次のバンドが多数近接して存在する伝導帯は、それらとの相互作用が近似計算において考慮されていないために誤差が大きくなるのである。そのため、伝導帯位置を求めるためには、求めた価電子帯に実験的に求められるバンドギャップの値を加えて、

$$E_c = E_g + E_v$$

とする。また、同様に考慮しなかった d 軌道との相互作用が大きくなるような系、例えば CdTe-HgTe、GaAs-AlAs などの系では、価電子帯であっても誤差が大きくなる [27]。

ZnSSe 系では、LCAO 理論でバンドオフセットを良い精度で求めることが報告されている [28]。ZnMgSSe では Mg が加わるが、ZnSSe 系と同様に、比較的良い精度でバンドオフセットを求めることができるものと考えられる。

以上の方法によって求めた、ZnMgSSe 系の二元材料についての、価電子帯端、伝導帯端を図 5.6 に示した。第 6 章、第 7 章での量子化準位の計算には、これらの値に、歪みによるバンド端位置の移動を考慮した結果を用いることとする。

## 5.6 まとめ

本章では、励起子物性の観点から、本研究で取りあげる ZnSe/ZnMgSSe 系および ZnSSe/ZnMgSSe 系の特徴について概説した。すなわち、ZnSe/ZnMgSSe 系においては、

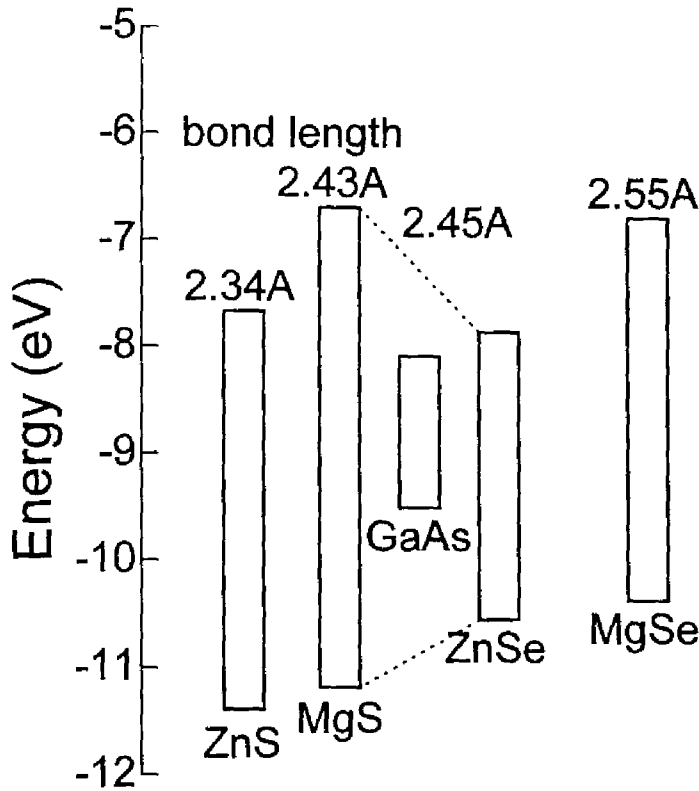


図 5.6: LCAO 理論により求めた ZnSe 系 II-VI 族化合物半導体のバンド端位置。

非混晶材料である ZnSe を用いることにより、混晶揺らぎの抑制された系における、ZnSe 系量子井戸構造の励起子物性を明らかにすることを目的とした。また、ZnSSe/ZnMgSSe 系においては、ほとんど研究のなされてこなかった、ZnSe 系量子井戸構造における軽い正孔の励起子の物性を発現させ、そこにおける励起子光物性の解明を目的とする。

また、これらの系の構造設計に必要な、臨界膜厚、バンドオフセットについても考察を行った。歪み系である ZnSSe/ZnMgSSe 系においても、十分な設計の自由度のあることが分かった。



## 参考文献

- [1] R. N. Bhargava, J. Crystal Growth **86** (1988) 873.
- [2] M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **21** (1966) 1936.
- [3] J. L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau and J. W. Shiever, Phys. Rev. B **6** (1972) 545.
- [4] L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, N. Ohtsuka, S. Datta, W. M. Becker and A. V. Nurmikko, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** (1986) 1666.
- [5] Sg. Fujita, Y. Matsuda and A. Sasaki, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 579.
- [6] Y. Kawakami, S. Yamaguchi, Y. Wu, K. Ichino, Sz. Fujita and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L605.
- [7] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1620.
- [8] T. Ohnakado, Y. -h. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1668.
- [9] H. Okuyama, Y. Morinaga and K. Akimoto, J. Crystal Growth **127** (1993) 335.
- [10] H. Okuyama, F. Hiei and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L340.
- [11] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, F. Hiei, M. Ozawa and K. Akimoto, Electron. Lett. **28** (1992) 1798.
- [12] N. Nakayama, S. Itoh, T. Ohata, K. Nakano, H. Okuyama, M. Ozawa, A. Ishibashi, M. Ikeda and Y. Mori, Electron. Lett. **29** (1993) 1488.
- [13] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, and M. Ikeda, Electron. Lett. **32** (1996) 552.
- [14] R. Zimmermann, J. Crystal Growth **101** (1990) 346.
- [15] 花村榮一著, 非線形量子光学 (培風館, 1995).
- [16] 長澤信方編, レーザー光学物性 (丸善, 1993).
- [17] O. Akimoto and E. Hanamura, J. Phys. Soc. Jpn. **33** (1972) 1537.
- [18] E. Hanamura, Solid State Commun. **2** (1973) 951.

- 
- [19] 塩谷繁雄 固体物理 30 (1995) 438.
  - [20] D. A. Klainman, Phys. Rev. B28 (1983) 871.
  - [21] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Crystal Growth 27 (1974) 118.
  - [22] R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 322.
  - [23] B. W. Dodson and J. Y. Tsao, Appl. Phys. Lett. 65 (1987) 4769.
  - [24] K. Nakajima, S. Yamazaki, S. Komiya and K. Akita, J. Appl. Phys. 52 (1981) 4575.
  - [25] Sz. Fujita, S. Hayashi, M. Funato and Sg. Fujita, J. Crystal Growth 99 (1990) 437.
  - [26] W. A. Harrison 著 小島忠宣、小島和子、山田栄三郎訳, 固体の電子構造と物性 (上)・  
(下) (現代工学社, 1980).
  - [27] S. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B37 (1988) 8958.
  - [28] 藤安洋, 巴瀬和生, 固体物理 21 (1986) 469.



## 第 6 章

# ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の光物性

### 6.1 はじめに

Mg を含まない従来の ZnSe 系量子井戸構造においては、大きなバンドオフセットを実現できる、コヒーレント成長した系としては、ZnCdSe/ZnSSe 系しか選択はなかった。ZnSe 系量子井戸構造においては、励起子は大きな結合エネルギーと小さなボーア半径を持つという特徴から、混晶ブロードニング [1] およびそれによる局在化 [11]、界面揺らぎによる局在化 [3]、励起子分子 [4]、励起子-LO フォノン散乱 [5] などの物理学的に興味深い光物性が発現する。これらは、レーザー発振における光学利得の機構としても議論されており、これらの光物性の探求は工学的応用の観点からも大きな重要性を有している。しかし、ZnCdSe/ZnSSe 系を対象とした場合、上述のすべての物性が現れうる状況にあるため、それぞれを分離して解明して行くことが困難である。

本研究では、井戸層に非混晶材料である ZnSe を、障壁層に Mg を含む四元混晶である ZnMgSSe を用いた、ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造において、大きなバンドオフセットを持つ系が [6, 7]、コヒーレント成長で [8] 作製でき、かつ、混晶ブロードニングを同時に抑制できることに着目した。混晶ブロードニングを抑制できる系を用いることにより、発光、吸収線を鋭くでき、その結果、微細なスペクトル構造の観察が可能となることが期待できる。また、混晶揺らぎによる局在化もほぼ無視できるようになると考えられる。これらの利点を生かせば、従来明確に分離して観測することの難しかった励起子分子などの光物性を明らかにすることができるものと考えられる。

本研究では、このような利点を有する ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸の作製を行い、その基礎的な光物性を解明し、さらに ZnSe 系量子井戸構造における励起子分子の振る舞いを明らかにすることを目指した。

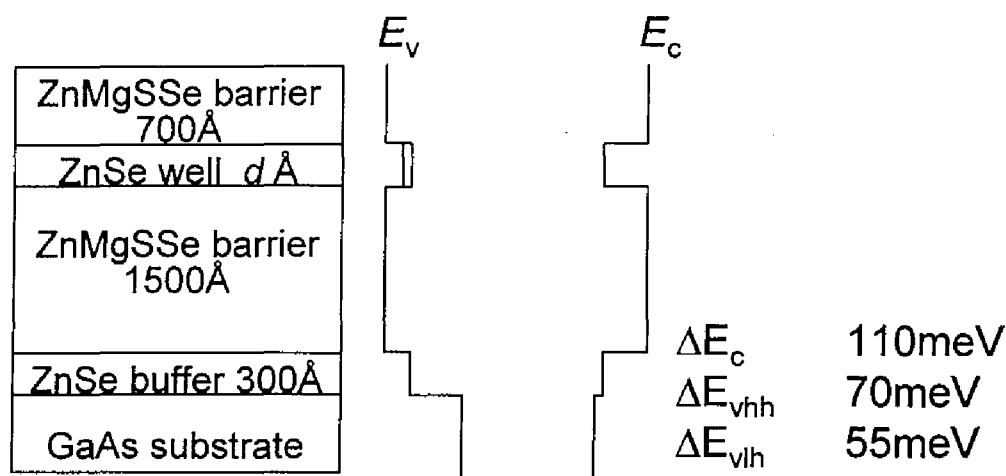


図 6.1: 作製した ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造。

## 6.2 試料の作製

試料の構造を図 6.1 に示す。本研究では、発光半値幅の増大をもたらす不均一性要素を少しでも減らすことを目的としたので、作製する試料は単一量子井戸 (Single quantum well, SQW) 構造とした。

ZnSe 井戸層の成長の前には、残留ガス原料の混入を防ぎ、また、界面揺らぎを低減する目的で、Se 分子線のみを照射した 2 分間の成長中断をおいた。GaAs 系 III-V 族の MBE 成長では、As 照射による成長中断により界面の平坦性が大きく改善され、その結果、量子井戸からの発光が非常に鋭くなると報告されている [9, 10]。

井戸層の厚さの見積りは、成長中の反射高速電子線回折 (RHEED) の強度振動を解析することにより行った。成長中の RHEED スペキュラースポットの強度変化の様子を図 6.2 に示す。ZnSe 井戸層の成長開始と同時に RHEED 振動が観察される。振動は時間と共に減衰するものの、10 周期程度までは明瞭に観察できる。このことから、成長は 2 次元層成長モードで起こっていると考えられる。井戸層の成長に引き続いて、Se 分子線照射下で 2 分間の成長中断を行う。その後の ZnMgSSe 障壁層の成長で、再び RHEED 振動が観察できるようになっていることは、成長中断により、ある程度の表面平坦性の改善があることを示していると考えてよいだろう。

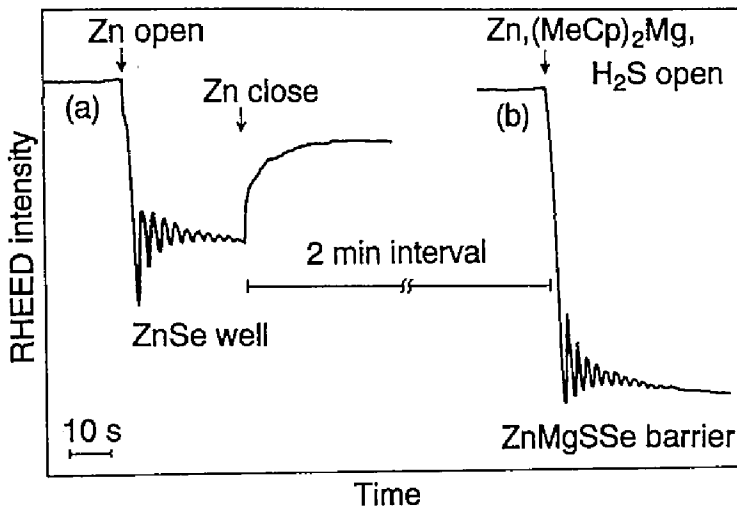


図 6.2: ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造成長中の RHEED 振動の様子。

### 6.3 弱励起下における光物性

井戸幅  $33\text{\AA}$  の ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の  $4.2\text{K}$  における弱励起フォトルミネッセンス (PL) スペクトルを図 6.3 に示す。ZnMgSSe 障壁層 ( $2.978\text{ eV}$ ) と、ZnSe 井戸層 ( $2.865\text{ eV}$ ) からの鋭い発光が観察される。ZnSe 井戸層からの発光強度は、ZnMgSSe 障壁層からのものに比べ 10 倍以上強い。He-Cd レーザーからの励起光は  $325\text{ nm}$  ( $3.82\text{ eV}$ ) と、ZnSe/ZnMgSSe のバンドギャップに比べ十分大きいので、ZnSe/ZnMgSSe 層どちらにおいても吸収係数  $10^5\text{ cm}^{-1}$  程度でほぼ同一であると考えられる。試料表面からの各深さにおける単位体積あたりの吸収される光子数 (=生成される電子正孔対) は図 6.4 になっている。ZnSe 井戸層の厚さは非常に薄いので、井戸層における励起光の吸収量は図中に網掛けで示すように、全体の 1% 以下と非常に僅かであり、励起光のほとんどは ZnMgSSe 障壁層で吸収される。よって、ZnSe 井戸層からの発光が非常に強く現れているという実験結果は、障壁層から井戸層へのキャリアの流入と、井戸層におけるキャリアの閉じ込めが有効に起こっていることを意味し、ZnSe/ZnMgSSe が LCAO 理論により予想された通りの [6, 7]、タイプ I 型の量子井戸を形成していることを示すものである。

なお、この SQW 構造の PL において、深い準位からの発光はほとんど観察されない。このことは、深い準位を形成する欠陥や不純物などの少ない良好な品質の構造が作製できていることを示すものである。

図 6.5 に井戸層の厚さのみを変化させた一連の試料の、ZnSe 井戸層からの発光スペク

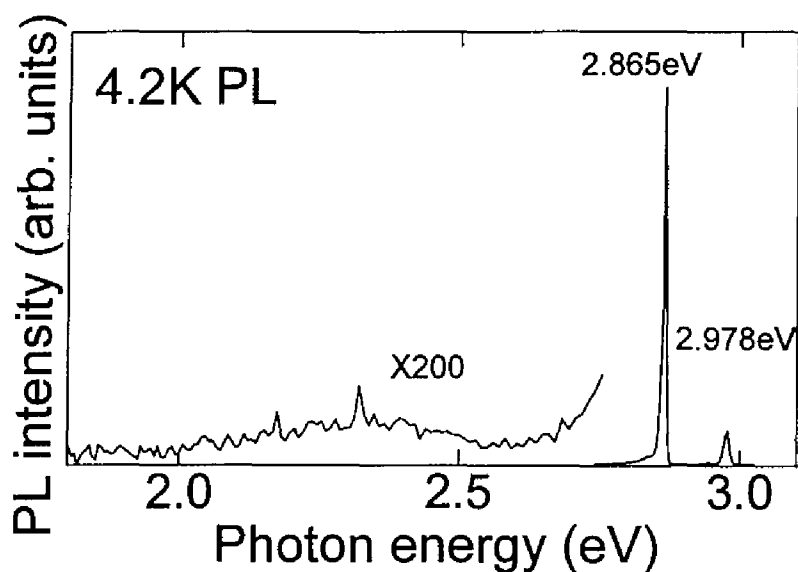


図 6.3: 4.2 K における ZnSe(33 Å)/ZnMgSSe SQW 構造の He-Cd レーザー励起 PL スペクトル。

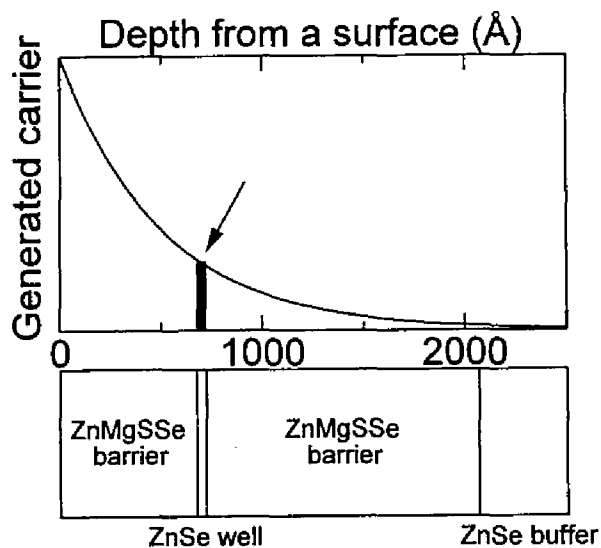


図 6.4: 試料表面からの各深さにおける単位体積あたりの吸収されるフォトン数 (=生成される電子正孔対) の数。

トルを示す。発光強度はそれぞれのピーク強度で規格化されている。井戸幅が狭くなるに従い、電子、正孔に対する量子効果が増大するため、発光のピークエネルギーが高エネルギー側へシフトゆく様子が観察される。

### 6.3.1 発光起源の同定

図 6.5 の発光はその発光エネルギー位置や井戸層の厚さに対する発光エネルギー位置の変化から ZnSe 井戸層に由来するものに間違いはないが、その発光起源は不明である。そこで、その発光起源を明らかにするために、反射スペクトルの測定を行った。自由励起子による吸収は非常に鋭く、その吸収の前後で、大幅に屈折率が変化するため、反射率には大きな変調構造が現れる [11]。図 6.6 に 24 Å の SQW 構造に対する測定結果を示す。450nm より長波長側の領域では、SQW 構造全体の光学干渉が現れている。一方、短波長側では、ZnSe バッファ層、ZnSe 井戸層、ZnMgSSe 障壁層に起因する、鋭い変調構造が現れている。図 6.6 にその部分を拡大したものを示す。ZnSe バッファ層に関しては、そのエネルギー位置が既知であるので、図中に示してある。さて、ZnSe 井戸層に目を向けると、PL の発光エネルギーは、反射にあらわれる変調構造とほぼ一致している。このことから、発光の起源は自由励起子の再結合によるものと考えられる。他の井戸幅についても同様の測定を行った。図 6.5 に矢印にて反射スペクトルから求めた自由励起子発光の位置を示す。24 Å、33 Å はメインピークが自由励起子発光と考えられるが、72 Å、142 Å では、高エネルギー側の小さいピークが自由励起子発光と考えられる。よって、33 Å のメインピークの低エネルギーの肩、72 Å、142 Å におけるメインピークは自由励起子以外の発光起源によるものと考えられる。

井戸幅を十分に厚くした極限として、ZnSe エピタキシャル単層膜を考えることができる。図 6.8 に本装置で作製した、GaAs 基板上 ZnSe エピタキシャル単層膜の PL を示す。自由励起子発光とその三分の一程度の強度を持つ中性ドナー束縛励起子発光が観察されている。また、自由励起子との発光エネルギー差は、6 meV となっている。なお、中性ドナー束縛励起子のように、浅い不純物に束縛された励起子は、巨大振動子効果により、非常に強く発光する [12, 13]。よって、ホール測定などの電気的特性には現れないような、僅かな量の不純物しか含まれていない結晶でも、このように不純物束縛励起子発光は大きな強度を持つ。

72 Å、142 Å での自由励起子発光とメインピークとのエネルギー差は、5meV 程度であり、バルクにおける中性ドナー束縛励起子と自由励起子とのエネルギー差とほぼ一致し



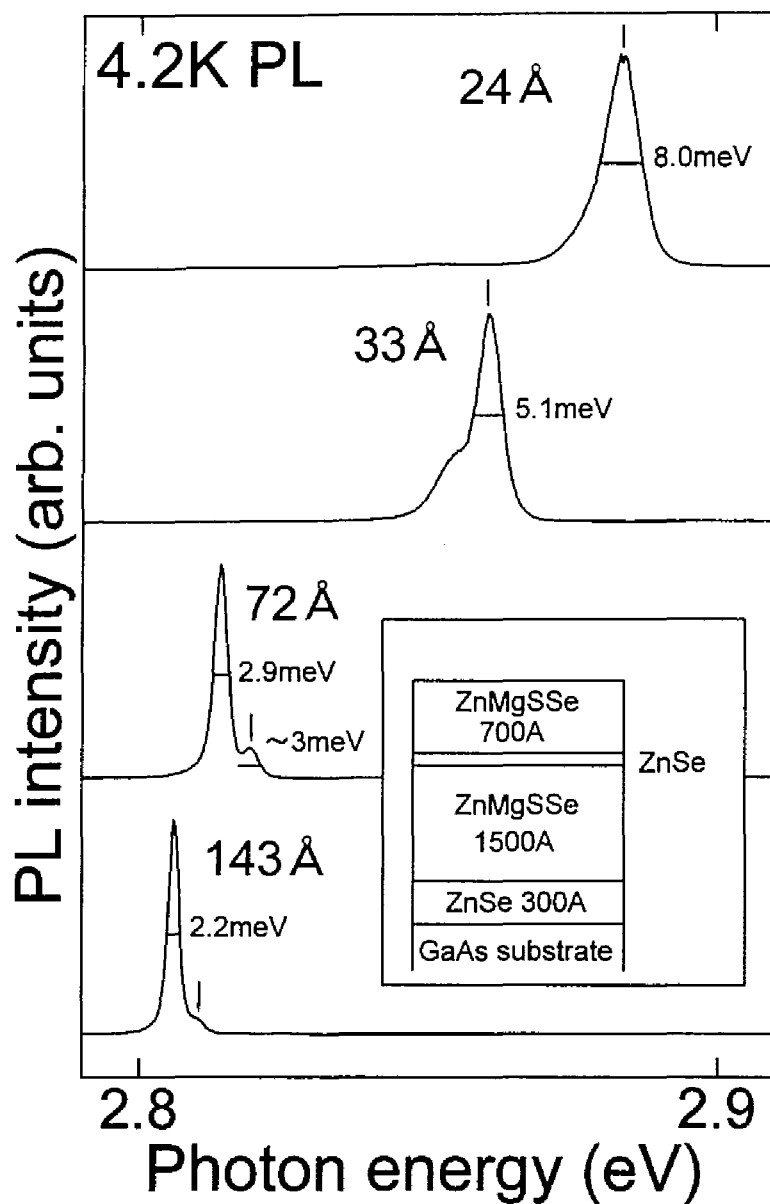


図 6.5: 4.2 K における井戸層厚の異なる ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の弱励起フォトルミネッセンススペクトル。

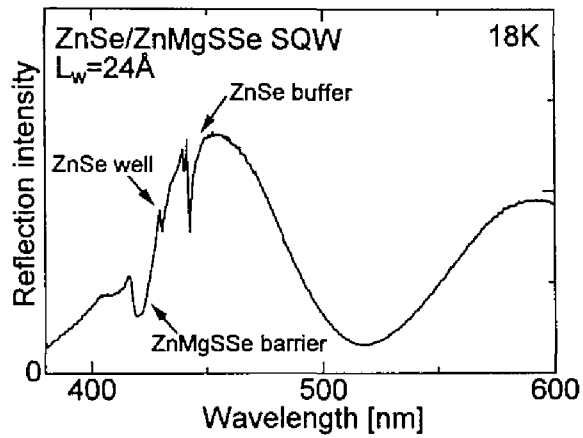


図 6.6: 4.2 K における ZnSe(24 Å)/ZnMgSSe SQW 構造の反射スペクトル。

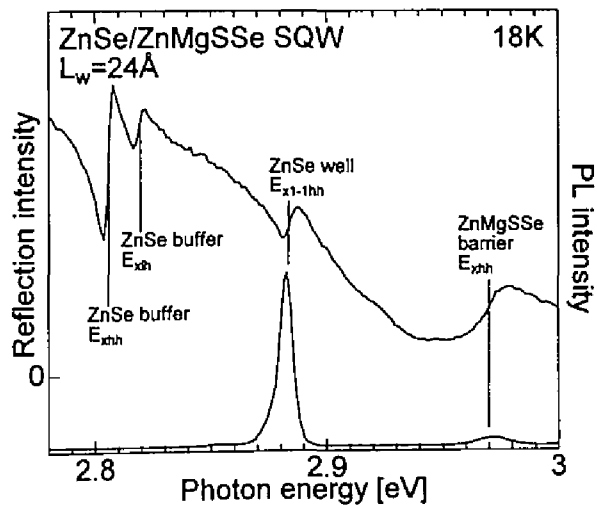


図 6.7: 4.2 K における ZnSe(24 Å)/ZnMgSSe SQW 構造の PL スペクトルと反射スペクトルの比較。

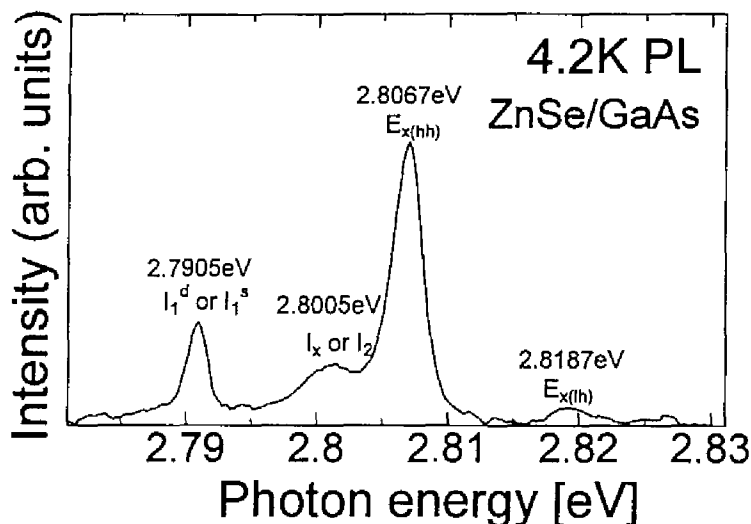


図 6.8: 4.2 K における GaAs 基板上 ZnSe 単層エピタキシャル膜の弱励起フォトルミネッセンス。

ている。このことから類推すると井戸幅 72 Å、142 Å でのメインピークの発光起源は、ドナー性不純物に束縛された励起子によるものと考えられる。図 6.9 に 72 Å 井戸幅の PL スペクトルの温度依存性を示す。温度の上昇と共に、中性ドナー束縛励起子と考えた発光が小さくなっている。これは、励起子の束縛エネルギーが 5 meV 程度と小さいために、

$$D^0X \rightarrow D^0 + X$$

と束縛が解かれ、自由励起子へとなるためと考えられる。図 6.10 に 72 Å 井戸幅の 18 K における PL スペクトルの励起強度依存性を示す。励起強度が強くなるにしたがって、自由励起子の相対強度が大きくなる。これは、励起子を束縛する中性ドナー不純物の数が限られているために、励起子の数が増えると、発光強度が飽和するためであると考えられる。このように、温度特性、励起強度依存性も、発光起源の同定と矛盾しない結果が出ている。なお、142 Å の井戸層も 72 Å の井戸層と同様の結果が出ている。

33 Å の場合に関しても、72 Å、142 Å の場合と同様な、発光起源の同定が考えられるが、後述するように励起強度依存性が飽和ではなく非線形な増大を示している。詳細は、後ほど議論する。

ところで、発光起源の同定には、吸収スペクトルの測定を行い、自由励起子による吸収を直接観察することが有効であるが、SQW 構造は、井戸層が一層しかないため吸収係

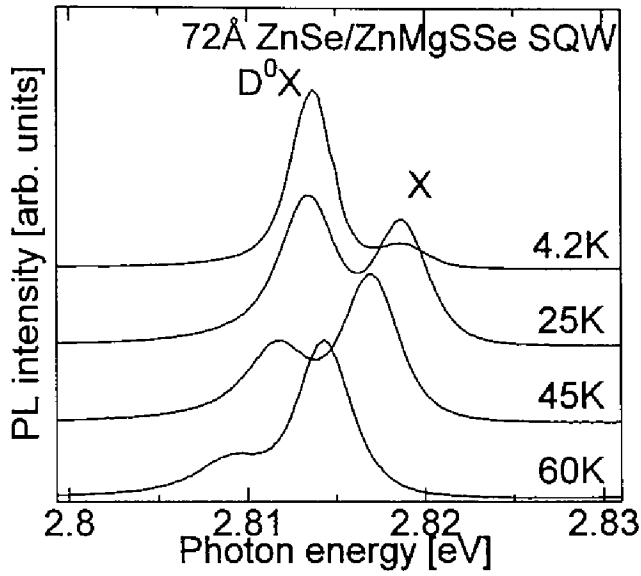


図 6.9: 72 Å ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の PL スペクトルの温度依存性。

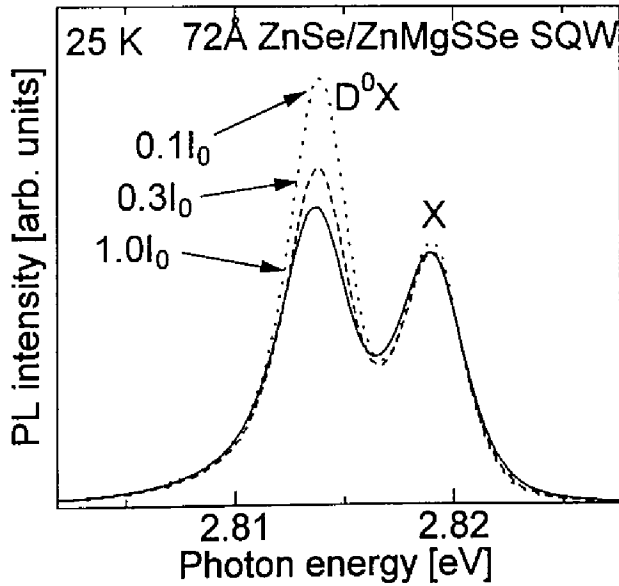


図 6.10: 18 K における 72 Å ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の PL スペクトルの励起強度依存性。

数が小さく、測定が困難であった。

発光起源の同定により、ZnSe 単層膜に比べ井戸幅 72 Å、142 Å の SQW 構造では、中性ドナー束縛励起子発光が支配的になっていることが分かった。この、理由としては、井戸の成長前後、つまり井戸層-障壁層界面において成長中断を行っているため、界面に多くの不純物がデルタドーピング的に取り込まれている可能性が考えられる [14]。

### 支配的な発光が入れ替わる理由

ここで、なぜ、厚い井戸では中性ドナー束縛励起子発光が支配的で、薄い量子井戸では自由励起子発光が支配的なのかという疑問が生じる。井戸層の界面に一定量の不純物が取り込まれているとの仮定では、薄い井戸の方が、井戸層の厚さに対して界面の占める割合が大きくなるので、束縛励起子がより強く現れるように思われる。

この疑問に対しては、振動子強度の井戸幅依存性を考えた、次のようなモデルで説明することができる。

自由励起子の振動子強度は近似的には励起子の体積に反比例する。井戸幅が十分大きい場合、励起子の振動子強度はバルク結晶のそれと等しく、

$$f_{\text{ex}} = f^{\text{bulk}} \propto \frac{1}{(a_{\text{B}}^{\text{ex}})^3}$$

となる。一方、励起子が量子井戸に閉じ込められた状態では、励起子の形状は扁平な球形となり体積が圧縮される。オフセットが無限大と近似すれば、短径は井戸層と一致して、

$$f_{\text{ex}} \propto \frac{1}{(a_{\text{B}}^{\text{ex}})^2 (L_z/2)}$$

と表すことができる。

次に、不純物に束縛された励起子を考える。井戸幅の十分大きな場合は、バルク結晶のそれと等しい。つまり、自由励起子振動子強度との比は、前述の巨大振動子効果 [12, 13] により、

$$f_{\text{bound}} = f_{\text{ex}}^{\text{bulk}} \cdot E_b^{-3/2}$$

と非常に大きな値となる。そのため、少ない不純物密度であっても、大きな発光強度を持つのである。次に、井戸幅の小さい場合について考えよう。巨大振動子効果の原因は励起子の不純物への束縛、つまり 0 次元局在化による、波数空間における不確定性の増加に基づくものである。よって、量子井戸による平面内 (2 次元) への閉じ込めが起こったと

しても、不純物という点 (0 次元) に束縛されている限りにおいては、振動子強度はそれほど変化しないものと推察される。

以上の議論から半定性的に描いた自由励起子及び束縛励起子の発光強度の井戸幅依存性を図 6.11 に示す。井戸層が励起子の直径より小さくなると、自由励起子の振動子強度が増大しはじめ、その結果、励起子の自由励起子としての発光効率が増大し、ある井戸幅以下では、自由励起子が支配的になるものと考えられる。

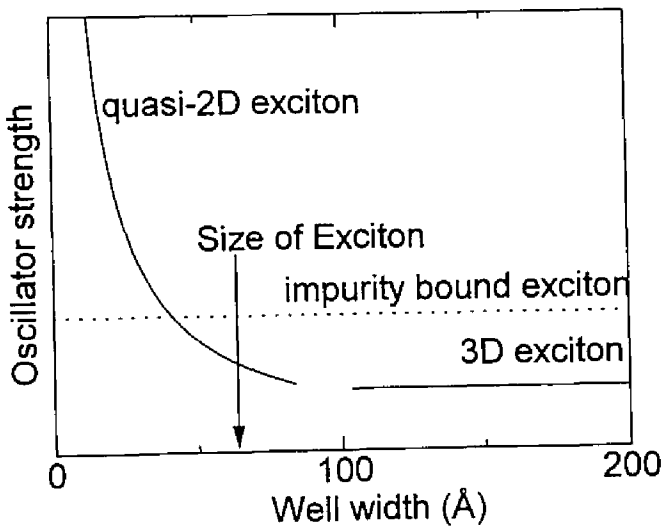


図 6.11: 自由励起子の振動子強度と束縛励起子の振動子強度の井戸幅依存性。

#### 自由励起子の遷移エネルギーの理論計算との比較

図 6.12 に測定から求められた、発光エネルギー位置と井戸幅との関係を丸で示す。変分法により求めた、励起子の束縛エネルギーを考慮した [15, 16, 17]、 $n = 1$  の重い正孔と  $n = 1$  の電子の自由励起子の遷移エネルギーの理論計算を曲線で示すが、両者に良い一致が得られた。励起子の結合エネルギーの計算値も図中に示している。励起子の結合エネルギーは、二次元的閉じ込めの極限において、バルクの値の 4 倍になることが理論的に示されている [18]。しかし、実際には、井戸のポテンシャル障壁が有限であるために、完全な二次元閉じ込めは実現できない。そのため、結合エネルギーはある井戸層厚さで最大値をとり、その後、非常に薄い量子井戸においては、励起子の波動関数が大部分障壁層に滲みだしてしまい、ふたたびバルクの値に近づいてゆく。変分法の結果から、この系においては、24–33 Å 程度の井戸幅の試料が最も大きな励起子の結合エネルギーを持つことが期待

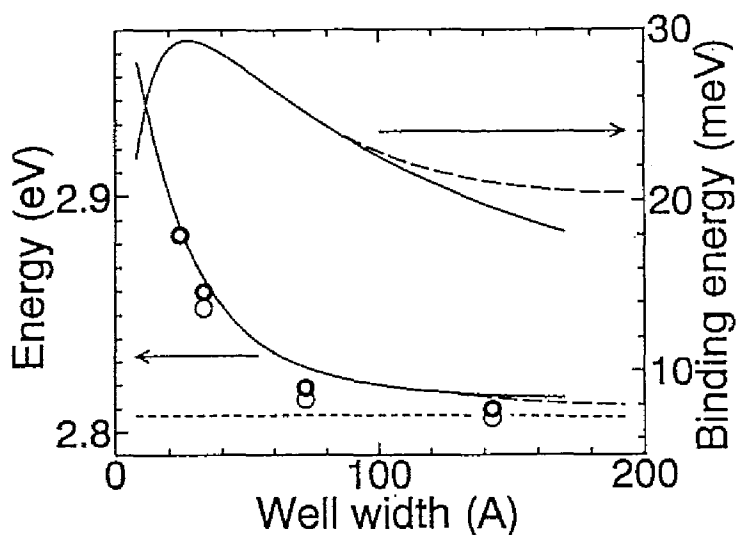


図 6.12: 実験により得た、ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の自由励起子の発光のピーク位置と井戸幅との関係。変分法による励起子の結合エネルギーを含めて計算した理論計算の結果を曲線で示す。また、励起子の結合エネルギーの計算値も同時に示す。

できることがわかった。その値は、30meV とバルク (21meV) のおよそ 1.5 倍に相当する。

ところで、ZnSe/ZnMgSSe 系では、ZnSe 井戸層に圧縮歪み加わるために、観察される発光は、重い正孔 (heavy hole, HH) の励起子によるものである。しかし、温度を上げて行くことにより、より高い遷移エネルギーを持つ、軽い正孔 (light hole, LH) の励起子による発光も観察することができる。図 6.13 に、33 Å 井戸幅の 21K および 100K における PL スペクトルを示す。21K において、メインピークから 28meV 高エネルギー側に、非常に弱いピークらしきものが見える。温度を 100K に上げると、はっきりとピークが観察され、この発光は、LH 励起子によるものだと考えられる。計算によると、33Å 井戸幅では、HH 励起子と LH 励起子とのエネルギー差は 30meV と見積もられ、実験結果とよく一致している。メインピークとこのピークとの強度比をアレニウスプロットすると、図 6.14 のように、エネルギー差とほぼ等しい活性化エネルギーを持っていることがわかる。すなわち、励起子がほぼボルツマン分布している。

### 6.3.2 発光半値幅と井戸層厚

図 6.15 に井戸幅と自由励起子発光半値幅の関係を示す。右端には、極限として、ZnSe 単層エピタキシャル膜 (1200 Å) における値を示した。井戸幅の減少に伴い、半値幅が増大している。参考に、 $\text{Zn}_{0.76}\text{Cd}_{0.24}\text{Se}/\text{ZnSe}$ 、 $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}/\text{ZnS}_{0.10}\text{Se}_{0.90}$  量子井戸における、

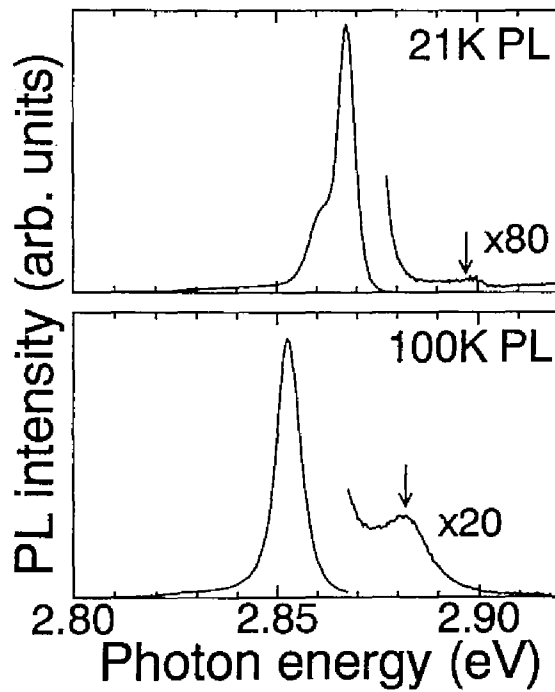


図 6.13: 井戸幅 33Å の量子井戸の、13K および 120K における PL スペクトル。

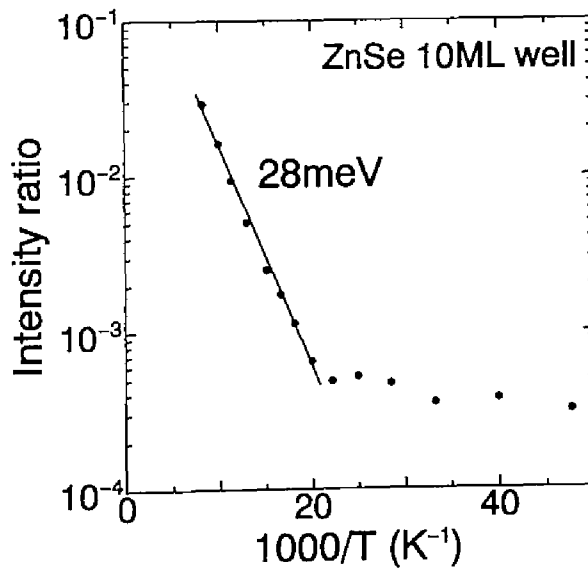


図 6.14: メインピーク (重い正孔の励起子) と高エネルギー側のピーク (軽い正孔の励起子) の強度比のアレニウスプロット。ピークエネルギーの分離とほぼ等しい、活性化エネルギーを有している。



自由励起子発光半値幅を示しておいた。本研究のねらい通り、ZnSe 井戸層を用いることにより、混晶揺らぎが抑制され、その結果、半値幅を 1/2 以下に低減できたことがわかる。

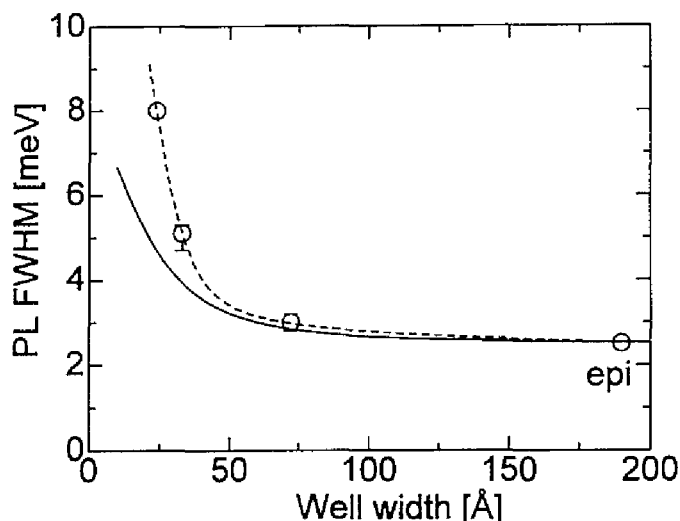


図 6.15: 4.2 K における ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の自由励起子発光の発光半値幅と井戸層厚の関係。

さて、半値幅増大の原因としては、次の二つが考えられる。一つは、混晶揺らぎである。本研究では、励起子が閉じ込められる井戸層に非混晶材料である、ZnSe を用いることで混晶揺らぎの抑制を目指した。しかしながら、バンドオフセットが有限である限り、励起子の波動関数は、四元混晶である ZnMgSSe 障壁層にも滲みだしており、そのために、多少の混晶揺らぎを受けざるを得ない。もう一つは、井戸幅 (界面) 揺らぎである。発光エネルギーは井戸幅の関数になっている。よって、井戸幅が均一でないと発光半値幅の増大が起こる。これら、二つの要因がどの程度寄与しているかを検討するために、定量的な見積もりをおこなった。

自由励起子は、フォノンや不純物などにより散乱を受けるために、混晶揺らぎや界面揺らぎなどを受けなくとも、有限の半値幅  $\Gamma_0$  を持っている。見積もりには、この値を加えておく必要がある。ここでは、ZnSe エピタキシャル膜の発光半値幅を、揺らぎの影響がない場合と考えて、 $\Gamma_0 = 2.5 \text{ meV}$  とした。

さて、四元混晶における、混晶ブロードニングは、次式で表される。

$$\Gamma_{\text{alloy}}^2 = \Gamma_{\text{cation}}^2 + \Gamma_{\text{anion}}^2$$

ここで、 $\Gamma_{\text{cation}}$ 、 $\Gamma_{\text{anion}}$  は、ZnMgSe、ZnSSe 三元混晶における混晶ブロードニングである。

ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸における混晶ブロードニングは、粗い近似では、次式のように考えられる。

$$\Gamma_{\text{alloy}}^2 = (R_{\text{eb}}\Gamma_{\text{cation}})^2 + (R_{\text{hb}}\Gamma_{\text{cation}})^2$$

ここで、 $R_{\text{eb}}$ 、 $R_{\text{hb}}$ は、電子、正孔が ZnMgSSe 障壁層に存在する確率、すなわちしみだし率であり、

$$R_{\text{b}} = 1 - \frac{\int_{-L_z/2}^{+L_z/2} \Psi\Psi^* dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dz}$$

により求められる。

以上の考察に基づき計算した半値幅を、図中に実線で示した。小さな井戸幅では、実験値との差が大きくなっており、この差は、井戸幅の揺らぎに起因したものであると考えられる。井戸層が薄くなるにつて、井戸層が1分子層 (monolayer, ML) 揺らいだ場合の、発光エネルギーの変化は、井戸幅が 24 Å と 142 Å ではそれぞれ、6 meV、0.5 meV となる。そのために、薄い井戸層では界面揺らぎの効果が顕著になったものと考えられる。

### 6.3.3 半値幅の温度依存性

励起子の半値幅の温度依存性により、均一ブロードニングを評価することができる。特に II-VI 族のようなイオン性の強い結晶においては、縦光学 (LO) フォノンと電子系との結合、いわゆる Frölich 相互作用が大きいことが知られており、室温付近ではこれが半値幅を主に支配する。励起子-縦光学 (LO) フォノン散乱を考えたときの、半値幅の温度依存性は、次のような式で表されることが分かっている [19]。

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{\text{LO}}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\text{LO}}}{kT}\right) - 1}$$

ZnSe バルク結晶においては、結合係数  $\Gamma_{\text{LO}}$  はおよそ 60 meV と報告されており [21]、その結果、室温における励起子の半値幅は 40 meV 以上となり、もはや励起子の発光・吸収は明確に観察されなくなってしまう。よって、励起子の鋭い発光、吸収という特性を用いたデバイス、たとえば光変調器などへの応用は不可能になる。さらに半値幅の増大は、輻射再結合寿命の増大 (振動子強度の減少) をもたらす。そのため、励起子の大きな振動子強度、高速な光学応答を利用することができなくなる。このように、II-VI 族における、室温での励起子の利用を阻むものとして、励起子の熱解離と同時に、LO フォノン散乱が存在する。

LO フォノン散乱の機構にたちもどってみよう。LO フォノン散乱は、励起子が LO フォノンにより散乱され、連続状態 (電子-正孔対) に解離される過程が大きな割合を占めている。よって、励起子の結合エネルギーを、LO フォノンより十分大きくすれば、LO フォノンにより励起子が解離することはなくなるので、散乱確率を大幅に低減することができる。ZnSe における LO フォノンのエネルギーは 29 meV と報告されている [20]。励起子の結合エネルギーは 21 meV であるから、量子井戸構造による 2 次元閉じ込めにより、LO フォノンのエネルギー以上にすることは十分可能である。

そこで、励起子の結合エネルギーが大きいと予想される 33 Å の井戸層に対して、自由励起子発光半値幅の温度依存性を測定した。その結果を図 6.16 に示す。式でフィットさせると  $\Gamma_{LO} = 32 \text{ meV}$  という結果を得た。これは ZnSe バルクの約半分の値となっている。先に述べたように、この系では励起子の結合エネルギーは 30 meV と見積もられ、LO フォノンのエネルギーを上回っている。このような低い  $\Gamma_{LO}$  ならば、室温においても、励起子の吸収が明確に観察することが可能である。同様の効果が ZnCdSe/ZnSe 系で報告されており、400 K 近くまで励起子の吸収が観察されることが報告されている [21]。

ZnMgSSe 系では、理論的には 4.5 eV まで障壁層のバンドギャップを大きくすることができる。より強い 2 次元的閉じ込めを実現すれば、より大きな励起子の結合エネルギーが実現され、さらなる LO フォノン散乱の低減が期待できる。

なお、本研究では、発光半値幅を議論したが、発光という過程は、局在化などの影響を受けており、かならずしも遷移確率を正確に反映してはいないないので、注意が必要である。ただ、今回作製した試料のように、不均一半値幅の狭い、すなわち、局在化の程度の小さい試料においては、低い温度から非局在化が起こり、その影響は少ないと考えられるので、それほど大きな誤差はないものと考えて良いだろう。

## 6.4 強励起下における光物性

次に強励起下における PL 特性について述べる。強励起下における測定は、励起子の結合エネルギーが大きくなると予想され、かつ、発光半値幅の最も小さい、井戸幅 33 Å の試料について行った。

### 6.4.1 強励起 PL 測定

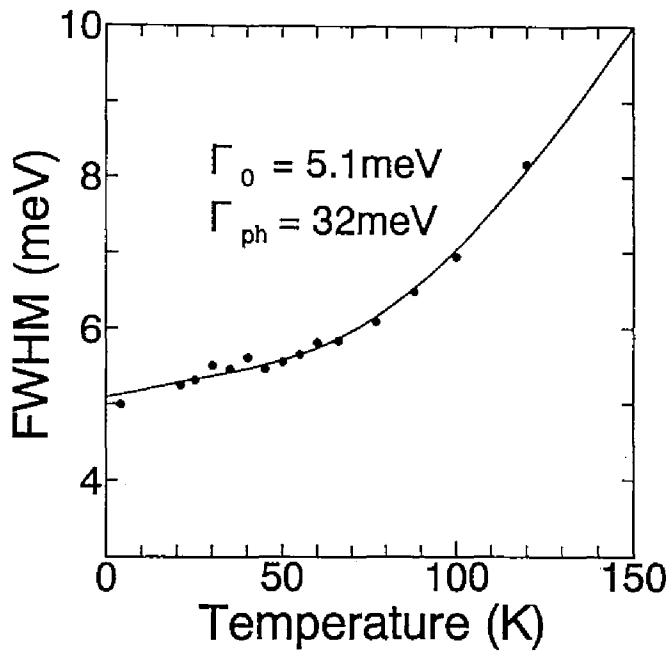


図 6.16: 4.2 K における ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の発光半値幅の温度依存性。

図 6.17 にさまざまな励起強度で測定した 4.2 K PL スペクトルを示す。すべてのスペクトルは、最大ピーク強度で規格化している。励起強度が弱い領域では、弱励起 PL と同様のスペクトル形状をしているが、励起強度が強くなるに従い、低エネルギー側の肩 (XX) の強度が増大し、およそ  $1000 \text{ mW/cm}^2$  においては、完全に一つのピークとして現れている。メインピーク (X) の起源は、前節で述べたとおり、自由励起子発光と考える。XX については、弱励起からの推定では不純物束縛励起子発光である可能性が考えられた。しかし、不純物束縛励起子発光であれば、励起強度の増大に伴い、発光強度は飽和傾向を示すはずであり、得られた実験結果と矛盾する。X および XX の、ピーク波長における発光強度を図に示す。自由励起子発光である X の強度は励起強度に対して 1.08 乗とほぼ線形に変化しているにも関わらず、XX ピークは 1.30 乗と非線形な振る舞いを示している。

高密度励起により、多くの励起子を生成されると、二つの励起子が結合し、励起子分

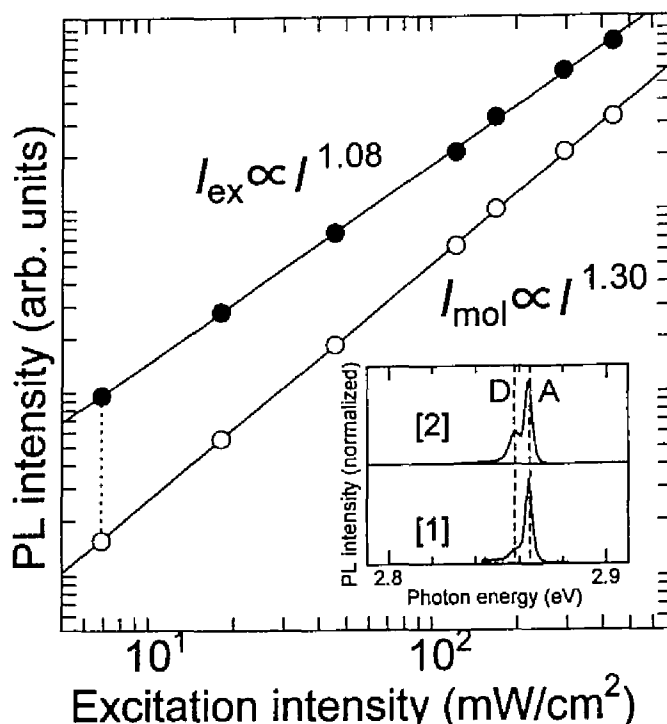


図 6.17: 4.2 K における ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の強励起フォトルミネッセンス。

子を形成する。励起子分子と励起子の関係は、次のレート方程式により記述される。

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}n_m = -\frac{1}{\tau_m}n_m + \beta n_{ex}^2 \\ \frac{d}{dt}n_{ex} = \frac{1}{\tau_m}n_m - 2\beta n_{ex}^2 - \frac{1}{\tau_{ex}}n_{ex} + g \end{cases}$$

今回の測定は、定常的な PL 測定であるので、励起子、励起子分子の密度の時間変化を 0 とした、定常状態を考える。この場合、励起子分子-励起子遷移による発光と励起子発光の強度比は、励起強度の 2 乗に比例して非線形に増大することが分かる。

本研究の測定結果は 2 乗にはなっていないものの、1.22 乗と非線形性を示しており、XX は励起子分子-励起子遷移による発光ではないかと推察される。2 乗からのずれの理由としては、次のことが考えられる。

1. ピーク分離を行っていないため。XX は X の裾にあるので、励起強度の小さいときの本来の XX の発光は実際はより小さく、実際の強度変化は 1.30 乗よりも大きい。
2. 求めたのは、発光の積分強度ではないため。励起子の場合、 $k = 0$  の部分でしか運

動量保存則が満たされないために、鋭い発光が得られる。一方、励起子分子の場合、残った励起子に運動量を与えることで、すべての $k$ で発光することができるので、ブロードなピークとなる。励起強度が大きくなると、大きな運動量を持った励起子分子がより多くなると考えられ、よって、積分した場合には、励起子分子の強度変化はより急激に増える可能性がある。

3. 励起子分子の位置とほぼ同位置に不純物束縛励起子が重なって存在している可能性がある。励起強度の小さい領域では、不純物励起子の発光があり、励起強度とともに飽和する。強度は両者の和になるために、2乗よりも小さくなった。

極短パルスを用いて、より強い励起強度で測定した結果を図 6.18 に示す。この場合、励起子分子と励起子発光の強度比は 1.4 乗になっており、より 2 乗に近づいている。

ピーク X と XX のエネルギー差は、およそ 6.5 meV であった。半値幅の議論であったように、この系は、理論的な半値幅よりも 1 meV 程度半値幅が大きかったので、界面揺らぎによる励起子の局在化が多少は起こっている可能性が考えられる。それを検討すると、励起子分子の結合エネルギーは、6.5–7.5 meV の間であると考えられる。ZnSe バルクの励起子分子の結合エネルギーは、3.5 meV と報告されているので [22]、本研究の ZnSe/ZnMgSSe における結合エネルギーは、バルクの約 2 倍となっている。

#### 6.4.2 時間分解非線形 PL 測定

定常状態での強励起 PL で、励起強度に対して非線形な発光強度の増大を示す、励起子分子-励起子遷移と考えられる発光を観測した。そこで、この発光の非線形性を詳細に評価し、さらにその時間的なダイナミクスを解明するために、時間分解非線形 PL 測定を行った。

##### 時間分解非線形 PL 測定の原理と測定系

励起強度  $E$  に対して発光強度  $I$  が非線形に変化する媒質の応答は、非線形成分を多項式で展開すれば、以下の式で表すことができる。

$$I = aE + bE^2 + cE^3 + \dots$$

このような非線形性を有する媒質を、それぞれ異なる周波数で強度変調を行った二つの励起光で励起した場合を考えよう。

$$E = E_0 \cos \omega_1 t + E_0 \cos \omega_2 t$$

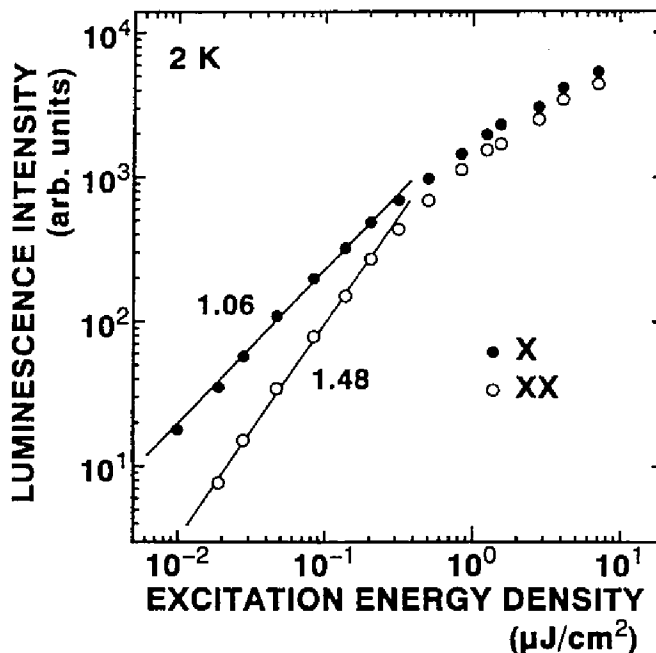


図 6.18: 4.2 K における ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の強励起フォトルミネッセンス (200 fsec パルス励起)。

その時の発光強度は、非線形の三次の以上の項を無視すれば、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 I &= aE \cos \omega_1 t + bE^2 \cos^2 \omega_1 t + aE \cos \omega_2 t + bE^2 \cos^2 \omega_2 t + bE^2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t \\
 &= aE(\cos \omega_1 t + \cos \omega_2 t) + \frac{bE^2}{2} \{2 + \cos 2\omega_1 t + \cos 2\omega_2 t + \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t\}
 \end{aligned}$$

発光の  $(\omega_1 + \omega_2)$  もしくは  $(\omega_1 - \omega_2)$  の周波数成分を取り出すことにより、二次の非線形成分  $b$  を測定することができることが分かる。

実際の測定系の構成を図 6.19 に示す。アルゴンイオンレーザーにより励起したモードロック チタン-サファイアレーザーからの極短パルス光は、再生増幅器により強度が増幅される。極短光パルスは二倍高調発生装置 (Second harmonic generator) により 400 nm (3.1 eV) の波長へ変換され励起光として用られる。励起光をビームスプリッターで同一強度の二本に分離し、それぞれを  $\omega_1$  (1000 Hz)、 $\omega_2$  (831 Hz) の周波数を持つ光チョッパーで変調する。二つのビームを試料上の同一点にフォーカスし、試料を励起する。励起により得られた PL は分光器を通り、光電子増倍管へと導かれ、ロックインアンプにより

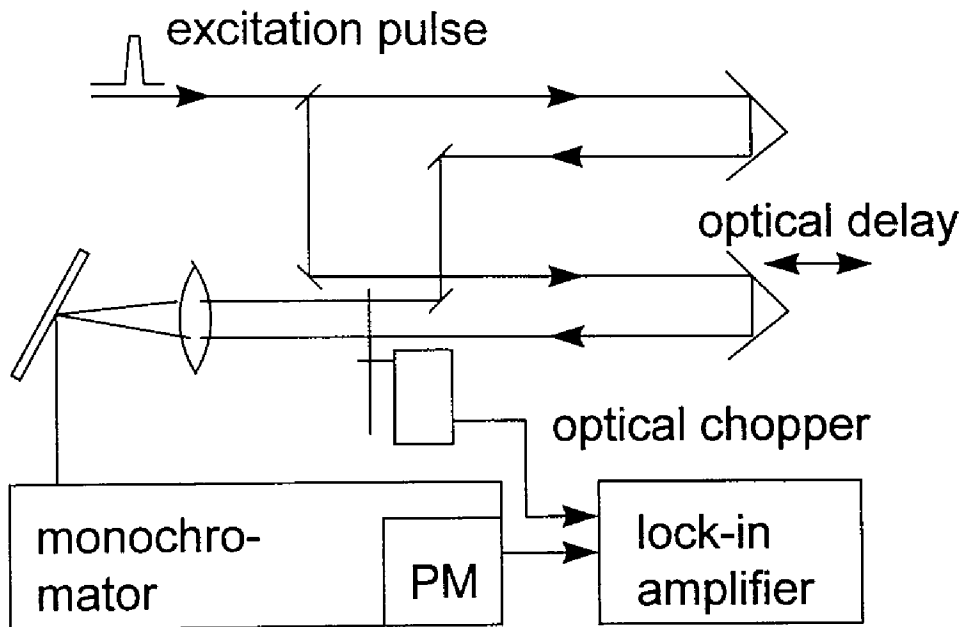


図 6.19: 非線形フォトルミネッセンス測定系の構成。

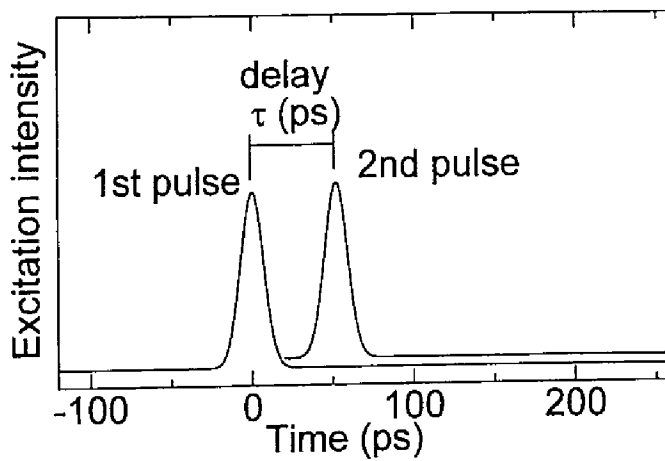


図 6.20: 時間相関非線形フォトルミネッセンスの説明図。



1831(= 1000 + 831) Hz の周波数成分の信号のみを検出することにより非線形 PL スペクトルを得る。ここで、二本に分離した励起光の一方のみに時間遅延をあたえると、図 6.20 のように二つの極短パルスの励起に時間差が生じる。本研究では、時間遅延を与えない場合を通常の非線形 PL と予備、時間遅延を掃引したときの信号の変化を調べたものを時間相関非線形 PL と呼ぶ。

非線形 PL スペクトルにおける 0 は、発光強度が励起強度に対して線形に増大することを示す。一方、正の値はスーパーリニア (super-linear)、すなわち非線形な増大を、逆に負の値はサブリニア (sub-linear)、つまり飽和を意味する。

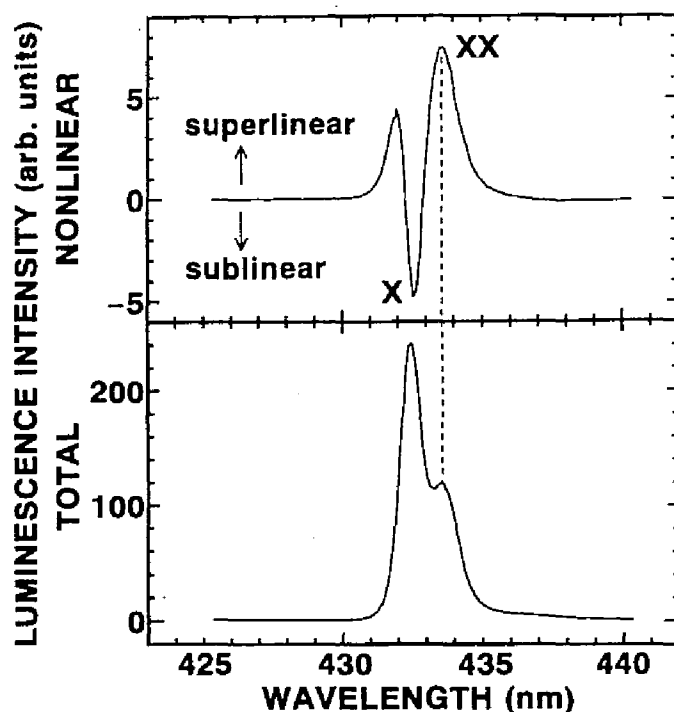


図 6.21: ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の非線形フォトルミネッセンス。

## 測定結果と考察

図 6.21 に非線形 PL スペクトル及び PL スペクトルを示す。励起子分子発光 (XX) のピークにおいて、スーパーリニア成分が検出されており、一方、励起子発光 (X) のピーク

においては、サブリーニア成分が、その若干短波長側では、スーパーリーニア成分が検出された。以下に、これらが意味する物理的意味を検討したい。

まず、XX における、スーパーリーニア成分であるが、これは、励起子の密度が増えたことにより、励起子の衝突が増え、励起子分子がより多く生成されたためであると考えられる。

次に、X におけるサブリーニア成分と、若干短波長側でのスーパーリーニア成分について考える。この解釈としては、局在準位の飽和と位相空間充填効果の二つが考えられる。局在準位の飽和は、小さな励起強度では局在化準位で発光が起こっているが、励起強度が増えると、局在準位が飽和し、より高エネルギーでの発光が起こる。これを反映して、前述のような非線形性が観察されたという考え方である。位相空間充填効果も、原理的には局在準位の飽和と同様の機構である。すなわち、励起強度が強くなるに従い、励起子の状態密度の底の部分が飽和し、より高エネルギー側の状態が埋まりはじめるという現象である。

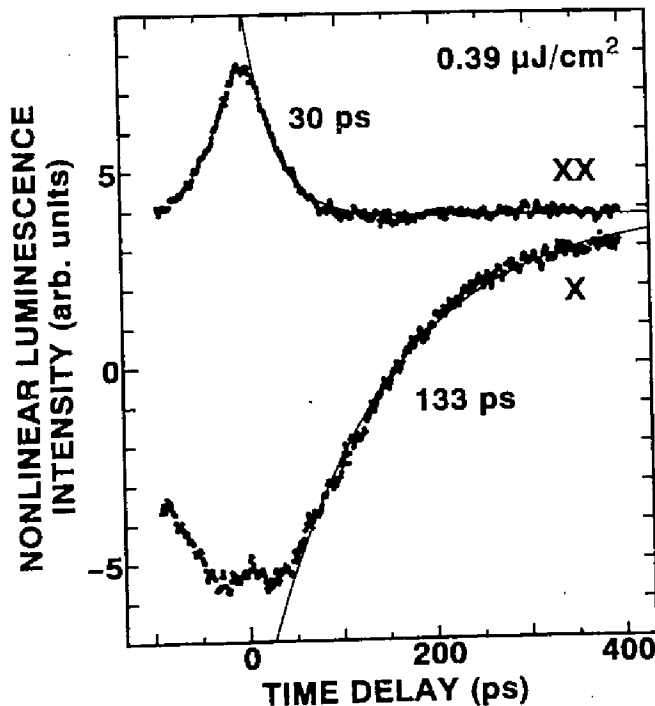


図 6.22: ZnSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造の時間相関非線形フォトルミネッセンス。

さて、次に励起子分子、励起子の非線形性の時間的ダイナミクスを明らかにするために、時間相関非線形フォトルミネッセンスの測定を行った。X および XX における測定結果を図 6.22 に示す。

まず、X、XX 両方とも、それぞれ 0 ではなく、正の値に収束していることに気がつく。これは、ここで測定した時間幅よりも非常にゆっくりと減衰する、正の非線形性をもったプロセスが存在することを示している。このプロセスは、非輻射再結合中心によるものであると考えられる [23]。すなわち、再結合中心は、深い準位なので、その時定数は大きい。最初の励起パルスにより生成されたキャリアにより、再結合中心が埋められることにより、励起子や励起子分子の非輻射過程が塞がれて、発光効率が増大、すなわちスーパーリニア成分が検出されたものと考えられる。本研究の試料では、第3章に述べたように、 $10^6 \text{cm}^{-2}$  程度のエッチピット密度が観察されている。この欠陥が、非輻射再結合中心として関与している可能性が高いだろう。とはいえ、今回議論の対象としている時間スケールでは無視できるので、この値はオフセットとして差し引いて議論を行えばよい。

まず、自由励起子発光である X について考える。133psec の時間相関をもった、負の非線形性が観察されている。先に負の非線形性の原因として、局在準位の飽和と位相空間充填効果を考えた。どちらにしても、133psec は、励起子の発光寿命を表しているものと考えられる。実際、同一の系で、単一パルスで時間分解 PL を測定すると、励起子の発光寿命として 140psec 程度が観察された。

次に、励起子分子の発光である XX について着目しよう。正の非線形性が 30psec の時間相関をもっていることが分かる。非線形ルミネッセンスにおける正の値は、励起強度に対する、非線形な発光の増大を示すものである。この測定結果は、励起する二つのパルスの間隔が、ある範囲内 (30psec) であると、その発光効率の増大が起こっていることを意味している。もし、この非線形性が、励起子が衝突・結合することによる励起子分子の生成過程を意味しているとすれば、その時間相関は、励起子の寿命と等しい 133psec となるはずである。よって、この正の非線形性は、高次の非線形効果によるものと考えられる。この増大の起源として最も考えられることが、励起子分子による誘導放出である。すなわち、最初の励起パルスにより励起子分子が生成され、それらが消滅するより早く第二の励起パルスによる励起子分子の生成が起こると、励起子分子発光の誘導放出が起こるというものである。その場合、30psec は、励起子分子の発光寿命を意味することになる。これは、励起子分子は、巨大振動子効果により、早い輻射再結合寿命を持っていることと一致している。この推察が正しければ、今回得られた結果は、この ZnSe/ZnMgSSe 系におけ

る、励起子分子-励起子間における反転分布によるレーザー発振が可能であることを初めて示したものとなる。今後は、この系における、光学利得などについて詳細な評価を行うことにより、誘導放出の確証を得、今後の ZnSe 系における励起子分子レーザーの実現可能性を議論して行くことができるであろう。

## 6.5 まとめ

本章では、ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の光物性について述べた。ZnSe/ZnMgSSe 系は、混晶による揺らぎを大きく抑制できる系であり、量子井戸における励起子の基礎的な物性にたいする研究に適した系である。本研究では、ZnSe/ZnMgSSe SQW 構造の基礎的な光物性評価を行った。半値幅の評価により、この系で、大きく混晶揺らぎを抑制できることを明らかにし、また、2次元閉じ込めによる励起子結合エネルギーの増大により、LO フォノン散乱による均一幅の増大を抑えることができることを示した。本研究では、混晶揺らぎを低減することにより、励起子分子を明確に分離して観察することに成功した。励起子分子の結合エネルギーは、バルク ZnSe の 2 倍の値であり、この増大は、量子閉じ込めによる効果であると考えられる。さらに、励起子分子の非線形性を、非線形ルミネッセンスなどの手法を用いることにより詳細に調べた。その結果、励起子分子による誘導放出を示唆する結果が得られ、この系における、励起子分子レーザーの実現可能性の端緒をつかむことができたものとする。

今後は、光学利得の測定などにより、誘導放出の定量的な評価が必要になるだろう。また、励起子分子の結合エネルギーをより大きくするためにバンドオフセット、井戸幅の最適化を進めてゆく必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] R. Zimmermann, *J. Crystal Growth* **101** (1990) 346.
- [2] J. Ding, H. Jeon, T. Ishihara, M. Hagerott, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth and J. Furdyna, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1707.
- [3] Y. Kuroda, I. Suemune, Y. Fujii and M. Fujimoto, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1182.
- [4] Y. Yamada, T. Mishina, Y. Masumoto, Y. Kawakami, S. Yamaguchi, K. Ichino, Sz. Fujita, Sg. Fujita and T. Taguchi, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 2596.
- [5] Y. Kawakami, I. Hauksson, H. Stewart, J. Simpson, I. Galbraith, K. A. Prior and B. C. Cavenett, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11994.
- [6] T. Ohnakado, Y. -h. Wu, Y. Kawakami, Sz. Fujita and Sg. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1668.
- [7] H. Okuyama, Y. Morinaga and K. Akimoto, *J. Crystal Growth* **127** (1993) 335.
- [8] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1620.
- [9] H. Sakaki, M. Tanaka and J. Yosino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1983) L417.
- [10] T. Fukunaga, K. Kobayashi and H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) L510.
- [11] *EXCITONS Their Properties and Uses*, (Academic press, NY, 1981), Chap 5.
- [12] E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili, *Soviet Phys.-Solid State* **4** (1962) 759.
- [13] C. H. Henry and K. Nassau, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 1628.
- [14] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, A. Bosacchi and S. Franchi, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2150.
- [15] R. C. Miller, D. A. Kleinman, W. T. Tsang and A. C. Gossard, *Phys. Rev.* **24** (1981) 1134.
- [16] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev.* **B26** (1982) 1974.
- [17] R. L. Greene, K. K. Bajaj, *Solid State Commun.* **45** (1983) 831.
- [18] M. Shinada and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** (1966) 1936.

- [19] S. Rudin, T. L. Reinecke and B. Segall, Phys. Rev. B42 (1990) 11218.
- [20] S. S. Mitra, J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) Suppl.61.
- [21] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth and J. K. Furdyna, Phys. Rev. B45 (1992) 6037.
- [22] Y. Nozue, M. Itoh and K. Cho, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 889.
- [23] S. Ideshita and Y. Masumoto, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 331.



## 第 7 章

# ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の光物性

### 7.1 はじめに

従来から研究のなされてきた、ZnSe 系 II-VI 族半導体量子井戸構造は、GaAs 基板よりも格子定数の小さい、ZnSe や ZnCdSe を井戸層として用いていたために、圧縮歪み量子井戸構造となっていた。一軸性応力により、価電子帯の縮退が解け、軽い正孔 (light hole, LH) バンドと重い正孔 (heavy hole, HH) バンドに分かれる [1]。圧縮歪みの場合には、HH バンド (と伝導帯との遷移) が低エネルギー側になるため、発光やレーザー発振などの光物性は、HH 励起子が関与したものとなる。したがって、ZnSe 系量子井戸構造では、HH 励起子の光物性が主に研究されてきたことになる。

ところで、逆に引っ張り歪みを井戸層に加えることにより LH バンドを低エネルギー側に位置させることが可能となり、LH に起因した光物性を引き出すことができる。HH と LH とは、波動関数や有効質量の違いなどにより異なった光物性が期待できる。GaAs 系半導体量子井戸では、光学応答の異方性を応用して [3, 4, 5, 6]、半導体レーザーや光変調器の偏波制御が行われている [7]。もちろん、ZnSe 系量子井戸においても同様の応用は可能であろう。しかし、励起子光物性という観点では、ボーア半径や波動関数の違いから、励起子分子や局在化励起子などが、HH 励起子の場合と異なった振る舞いをすることが期待され、物理学的に興味深い。また、それを解明することは、励起子を用いた光デバイスを実現するための重要な指針となりうる。

ZnSe 系に関しては、従来は、引っ張り歪みを実現できる系としては、格子緩和した系である ZnSe/ZnMnSe しかなかった [2]。本研究では、GaAs 基板よりも格子定数の小



い、ZnSSe( $x > 0.6\%$ ) を井戸層に用いることにより ZnSe 系でも引っ張り歪み量子井戸構造が構築できることに着目し、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造を作製し、その光物性を解明することを目指した。

## 7.2 試料の構造

試料の構造を図 7.1 に示す。本研究では、レーザー発振特性や光学利得の測定を中心に光学物性の評価を行うことを目的としたので、量子井戸層が光閉じ込め層を兼ねる、多重量子井戸構造 (Multiple quantum well, MQW) を作製した。また、光の閉じ込めを達成するために、MQW 構造は、厚い ZnMgSSe クラッド層で挟まれている。

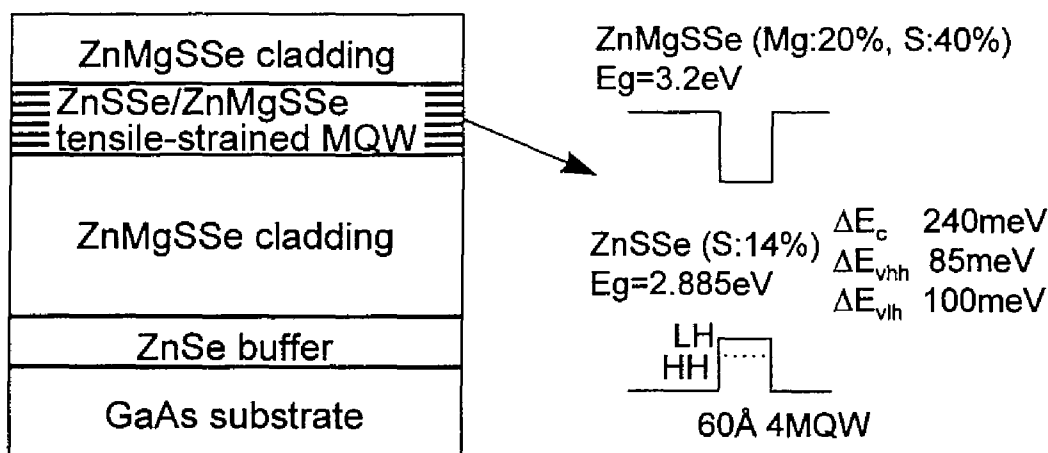


図 7.1: 作製した ZnSSe/ZnMgSSe 単一量子井戸構造。

図 7.2 に ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の成長のシーケンスを示す。ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の作製と同様に、成長中に反射高速電子線回折 (RHEED) スペキュラースポットの強度振動を観察した。その様子を図 7.3 に示す。ZnSSe 井戸層、ZnMgSSe 障壁層ともに明確な RHEED 振動が観察されている。この系では、ZnSSe 層に大きな引っ張り歪みが加わる。ZnSSe 歪み層の厚さが、臨界膜厚に達すると、格子緩和が起こり、多数の格子欠陥が導入され、また、歪みは緩和する。多重量子井戸構造の成長中に、そのようなこと

が起こると、RHEED パターンが暗くなり、RHEED 振動が明確に観察できなくなる。また、表面には多数のクロスハッチが現れる。本研究では、そのような試料は、設計通りの歪みが井戸層に加わっていないと考えられるので、光物性の評価からは除外した。

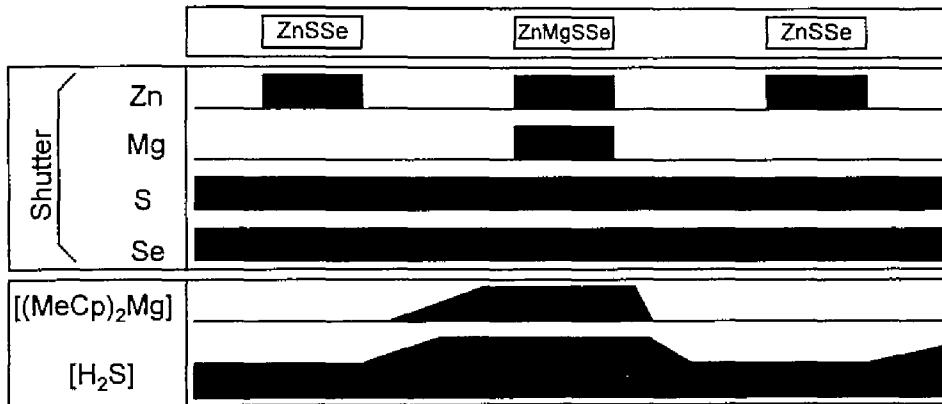


図 7.2: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の成長シーケンス。

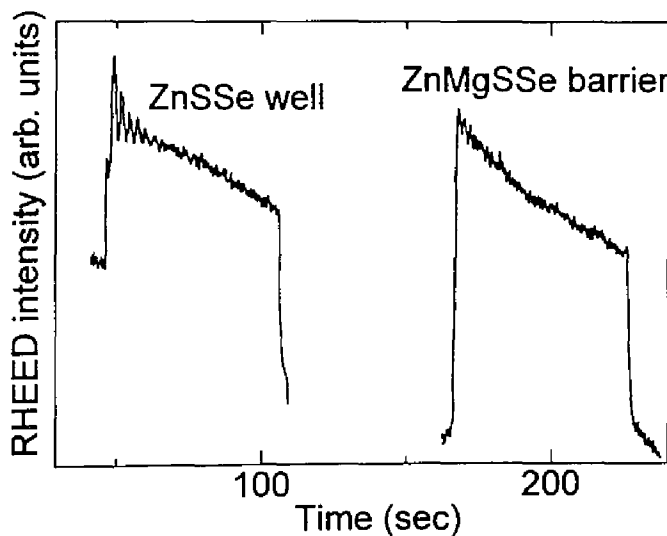


図 7.3: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造成長中の RHEED 振動の様子。

図 7.4 に典型的な MQW 構造の XRC を示す。GaAs のやや広角側にある鋭いピークが、ZnMgSSe クラッド層からのものであり、さらに広角側にあるなだらかなピークが、ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造からの回折ピークである。MQW 構造は、4 周期と少ないため、サテライトピークははっきりと観察されなかった。バンドオフセットや量子化準位を計算するためには、MQW 構造を正確に知る必要がある。本研究では、各層の厚さ、組成

を次のようにして求めた。

1. ZnMgSSe クラッド層の格子定数は XRC の回折ピークから求められる。また、そのバンドギャップは PL スペクトルから求められる。バンドギャップと格子定数という二つのパラメーターから、Mg、S 混晶組成を逆算する。
2. ZnMgSSe 障壁層は、ZnMgSSe クラッド層と同じ成長条件で成長を行っており、同じ混晶組成となっていると考えてよい。また、障壁層の厚さは、RHEED 振動の振動数と格子定数から求めることができる。
3. ZnSSe 井戸層の S 組成と厚さが求めるべきものになる。RHEED 振動により分子層数は分かっているので、S 組成が分かれば、格子定数がわかり、厚さも求まる。よって、MQW 構造の 0 次の回折ピーク位置から、MQW 構造の平均格子定数が分かるので、平均格子定数が一致するように S 組成を決める。

後述するように、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造において、LH 励起子の物性を発現させるためには、ZnSSe 井戸層の S 組成を、かなり大きくする必要がある。本研究では、第5章で述べた臨界膜厚の見積もりに基づき、20% の S 組成を持つ ZnSSe 井戸層の作製を目指していたが、格子緩和を起こしてしまうことが多く、コヒーレント成長したものを得ることは困難であった。そこで、S 組成を2割ほど減らし、16% とした。その場合には、比較的容易にコヒーレント成長の試料を得ることができた。本研究では、特に断らない限り、ここに XRC を示した、 $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}/\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  4MQW 構造を励起子光物性評価の対象とすて研究を行った。

### 7.3 重い正孔と軽い正孔の量子化準位

ZnSSe は S 組成 6% で GaAs 基板に格子整合する。よって、GaAs 基板上にコヒーレント成長した ZnSSe には、S 組成 6% 以下では圧縮歪み、6% 以上では引っ張り歪みが加わることになる。歪みにより、価電子帯の縮退が解け、LH と HH の準位が分裂する。図 7.5 にその模式図を示した。圧縮歪みが加わった場合には、HH の準位が上にくるので、HH の励起子の発光の方が LH の励起子の発光よりも低エネルギーとなるので、HH 励起子発光が支配的となる。逆に、引っ張り歪みの場合には、LH 励起子発光が主に観測される。図 7.6 に価電子帯-伝導帯間のエネルギーを S 組成に対してプロットした。このように、ZnSSe 膜においては、6% を境として、HH、LH が入れ替わることになる。

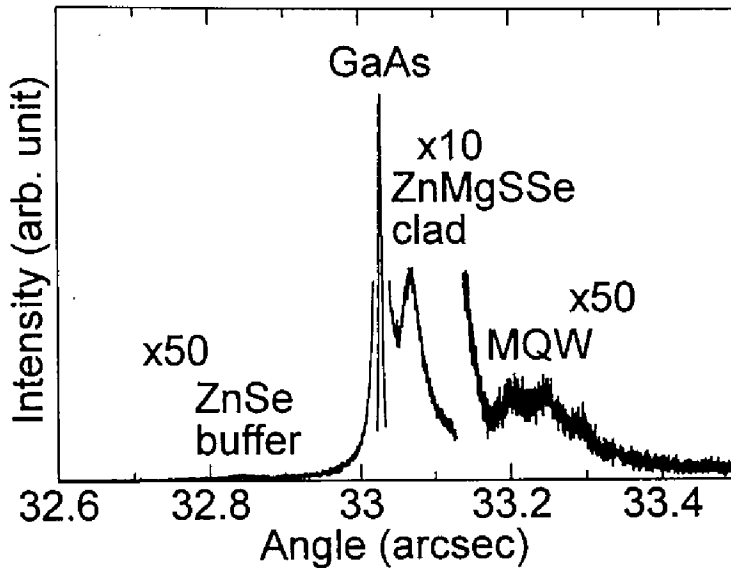


図 7.4: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の XRC。

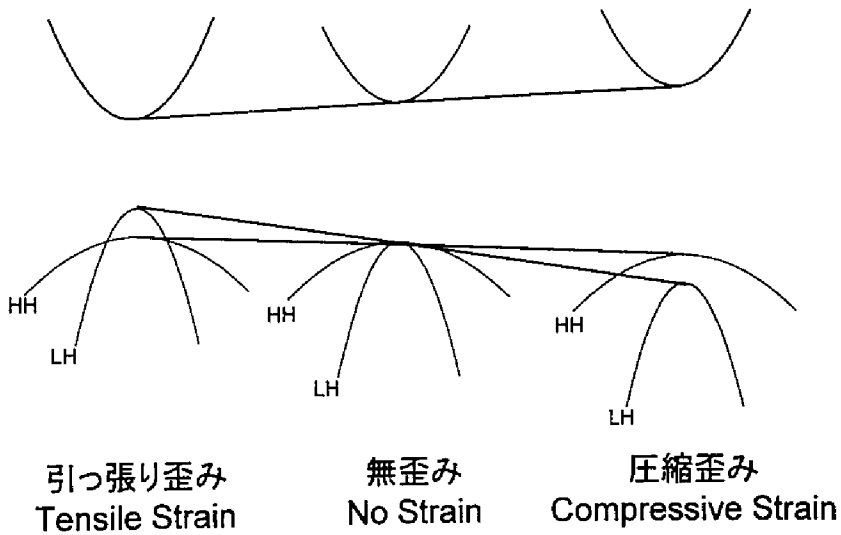


図 7.5: 歪み加わることによるバンド構造の変化。

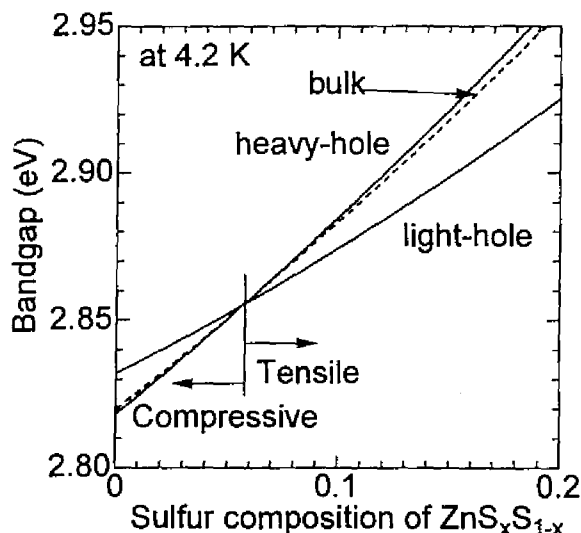


図 7.6: GaAs 基板上 ZnSSe エピタキシャル膜における軽い正孔と重い正孔のエネルギー位置。

ところが、量子井戸構造においては、その事情は少々異なってくる。量子化により、量子化準位は、バンドの底から離れた位置に形成されるからである。HH と LH とは有効質量が異なり、LH の方が、(量子井戸に垂直な方向については) 有効質量が軽いために、バンドの底から離れた位置に第一量子化準位を形成する。そのため、例えば  $30\text{\AA}$  の量子井戸構造では、S 組成 10% の引っ張り歪み量子井戸であっても、HH の励起子の方が低エネルギー側になってしまう。

図 7.7 に価電子の第一量子化準位と伝導帯の第一量子化準位間のエネルギーを、井戸幅  $50\text{\AA}$  と  $100\text{\AA}$  の二種類についてプロットした。  $50\text{\AA}$  の井戸幅では、S 組成 18% が、  $100\text{\AA}$  の井戸幅では、S 組成 14% 程度が HH、LH が入れ替わる組成となる。これは、ZnSSe 膜における、6% よりかなり大きい値であり、量子井戸構造において、LH 励起子を発現させるためには、かなり大きな引っ張り歪みを ZnSSe 層に加えなければならないことを意味する。

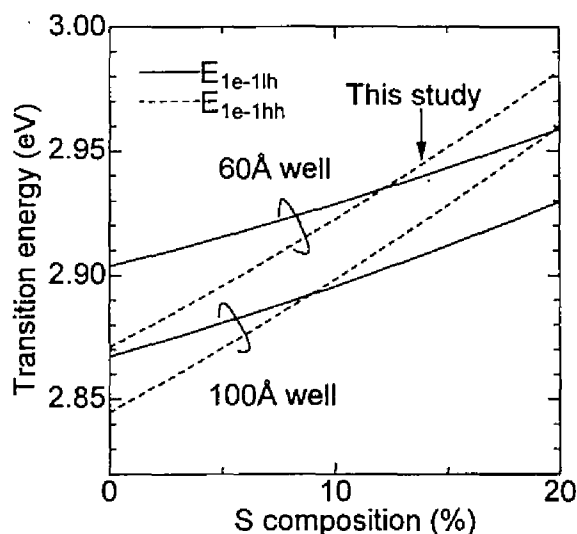


図 7.7: GaAs 基板上 ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造における軽い正孔と重い正孔の量子化準位。

## 7.4 弱励起下における光物性

図 7.8 に、23K における ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造からの PL スペクトルを示す。クラッド層からの発光が、3.18eV に、多重量子井戸層からの発光が、2.91eV に見られる。ZnSe/ZnMgSSe の場合と同様、深い準位からの発光は非常に弱い。これから、良好な品質を持った MQW 構造が作製できたことが示唆される。井戸層からの発光には、低エネルギー側におよそ 30meV 間隔で 2 つの小さいピークが付随している。これは、縦光学 (LO) フォノンレプリカ発光であると考えられる。

発光の半値幅は、15meV と大きい。これは、井戸層、障壁層共に、混晶を用いているために混晶ブロードニングの効果が大きく現れていること、井戸層界面の揺らぎ、多重量子井戸の一つ一つの井戸の間での厚さの揺らぎ、などが原因と考えられる。

図 7.9 に、井戸層からの発光について、PL スペクトルの温度特性を示す。スペクトルはピーク強度で規格化してある。発光のピーク位置、半値幅の温度依存性を図 7.10 に示す。PL のピークエネルギーの温度特性を見れば分かる通り、温度の変化と共に一時的に高エネルギー側にシフトしてから低エネルギー側にシフトしている。バンドギャップの温

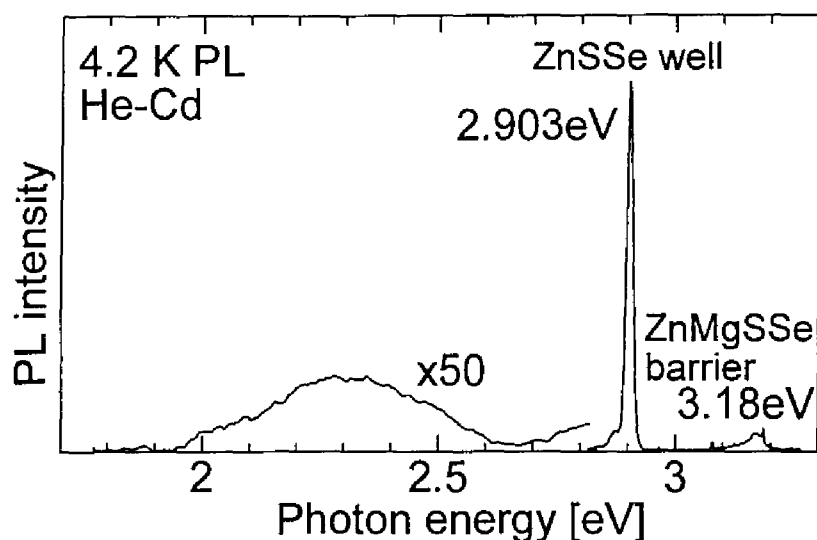


図 7.8: ZnSSe/ZnMgSSe 多重量子井戸構造の 23 K PL スペクトル。

度依存性は、温度上昇と共に単調に減少するはずであり、このようないったん増加してから減少するという傾向は現れることはない。スペクトルの形を見ると、60-105K 付近において、ピークが短波長側に肩を持ったような形状になっていることが分かる。このことから推察すると、ピークは実際は二つのピークが近接して一つになったものと考えられる。したがって、今回作製した S 組成 15% では、LH と HH の分離が十分ではなく、LH 励起子と HH 励起子のピークが数 meV 程度で接近していると推察される。

LH 励起子と HH 励起子は、光学応答に偏波依存性を持っている。本研究では、PL の偏光特性を測定することにより、その同定を試みたがはっきりとした結果を得ることはできなかった。

## 7.5 強励起下における光物性

### 7.5.1 レーザー発振特性

まず、23K における窒素パルスレーザを用いた光励起レーザー発振特性を示す。図 7.11 に、励起強度と端面からの TE、TM 偏光の出力強度の比を示す。80kW/cm<sup>2</sup>で、TM 偏光の出力が急増している。その時の発光スペクトルを図 7.12に示す。発光半値幅が、15meV

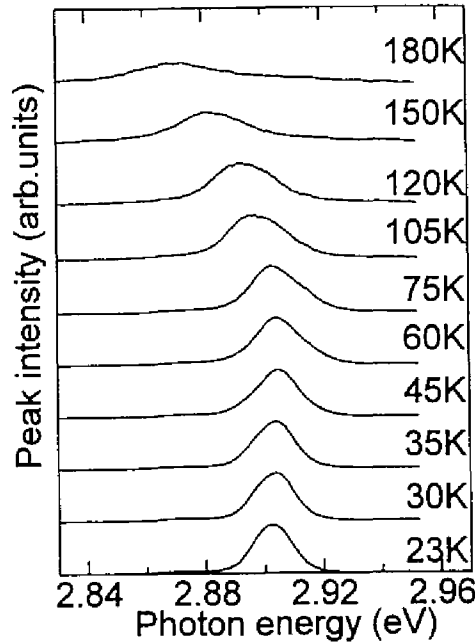


図 7.9: ZnSSe/ZnMgSSe 多重量子井戸構造の PL スペクトルの温度特性。

から 2meV と小さくなっていることを勘案すれば、TM モードのレーザー発振が起こっているものと考えられる。さらに励起強度を強めて行くと、300kW/cm<sup>2</sup>付近から TE 偏光の出力も急増しており、TE モードのレーザー発振も起こっている。このことから考えると、LH と HH の準位が近接していることは確実だと考えられる。劈開面における反射率は、TM モードの方が小さいので [8]、しきい値利得は TM モードの方が高くなる。それでもなお、TM 偏光が先に発振していることを考えると、LH 励起子の遷移エネルギーが低エネルギー側にあると考えられる。

次に、図 7.13 に、60K における特性を、図 7.14 に、120K における特性を示す。温度を上げることにより、レーザー発振の挙動は異なったものとなる。60K においては、最初は TM 偏光の出力がやや立ち上がるような傾向を示すが、すぐに TE 偏光強度が増大するという競合関係が見られ、その後は TE 偏光が支配的になるという挙動を示す。120K においては、TE 偏光のみが観察され、250kW/cm<sup>2</sup>のところで急激に立ち上がりレーザー発振が起こる。60K、120K における挙動は、光学利得の温度依存性を考えることにより説



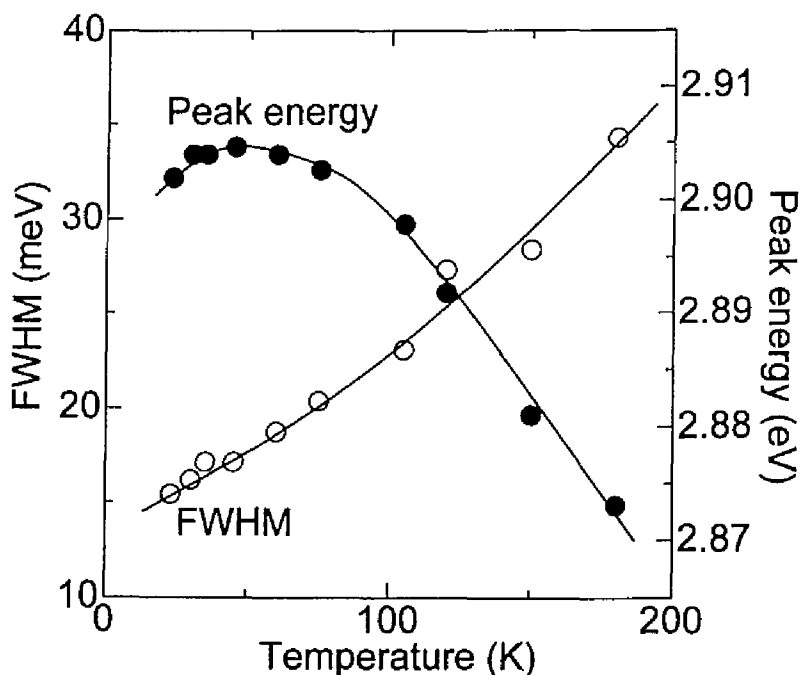


図 7.10: ZnSSe/ZnMgSSe 多重量子井戸構造の PL ピークエネルギーおよび発光半値幅の温度特性。

明できる。すなわち、光学利得は、温度が大きくなるに、熱分布のために、半値幅が広がり、また、その最大ゲインは小さくなる。一方、レーザー発振のしきい値光学利得は、おもに共振器の特性により決まるので、近似的に温度に関わらず一定と考えてよいだろう。温度上昇と共に、LH と HH の分離が小さくなり、TM、TE に対する透過キャリア密度は近い値になって行く。そのため、低温では、TM モードが小さなキャリア密度でしきい値に達するが、温度が高くなるにつれ、もともとしきい値ゲインが小さい TM モードの方が発振しやすくなり、TE-TM の競合が起こり、最終的には TE モードになるものと考えられる。

### 7.5.2 光学利得特性

#### 測定原理

光学利得の測定法には、pump-and-probe 法や、可変励起長法などがある。pump-and-probe 法は利得、吸収を両方とも測定でき、さらに、時間分解などを行うことができる有力な方法であるが、特殊な測定系が必要である。今回は、簡便な測定方法で光学利得を求

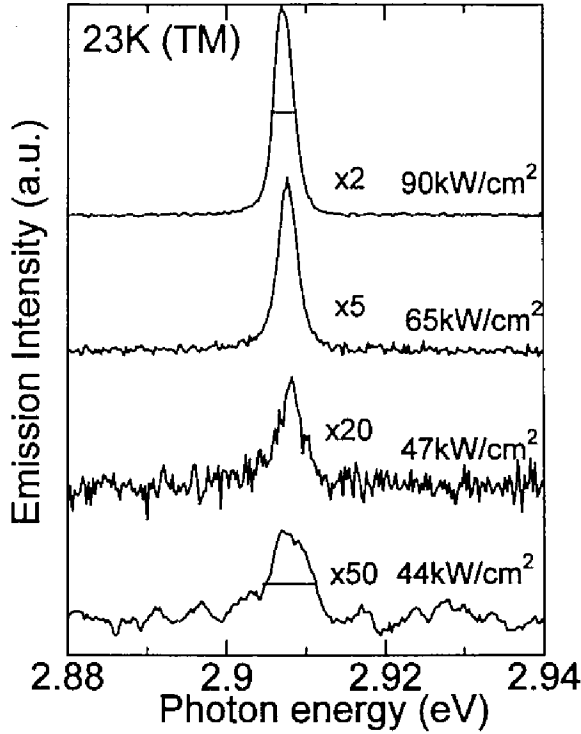


図 7.11: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造のレーザー発振特性 (23 K)。

めることのできる、可変励起長法を採用して、光学利得の測定を行った [9, 10]。

可変励起長法を用いた光学利得の測定方法を図 7.15 に示す。劈開した試料の端から、ある長さ  $L$  だけを光励起し、その時に端面から出た発光のスペクトルを測定する。光励起された部分における光学利得を  $g$ 、自然放出の割合を  $I_s$  とすれば、端面からの発光強度は次の式で表される。

$$I = \int_0^L I_s \exp g x dx$$

この式を積分することにより、

$$I = \frac{I_s}{g} (\exp gL - 1)$$

を得る。よって、各波長の発光強度  $I$  を励起長  $L$  の関数として測定し、この式でフィッティングすることにより、光学利得  $g$  を得ることができる。

この測定方法の欠点は、

1. 利得が存在する波長領域しか測定できない。

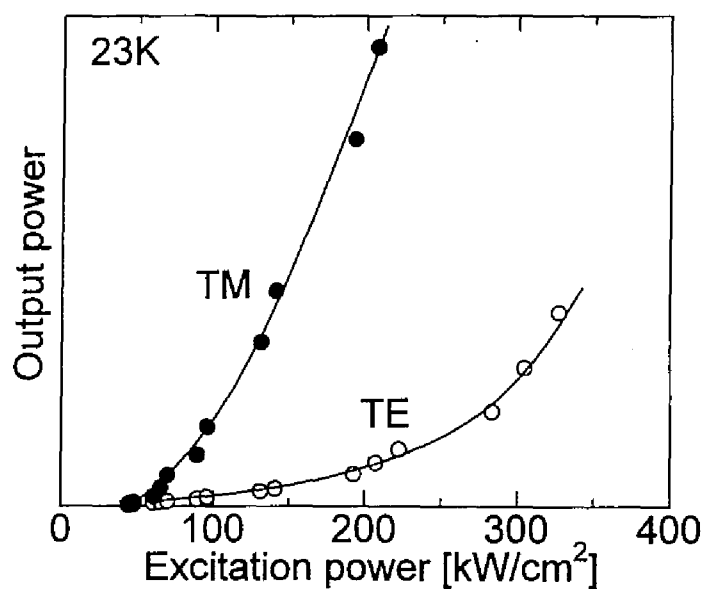


図 7.12: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造のレーザー発振特性 (23 K)。

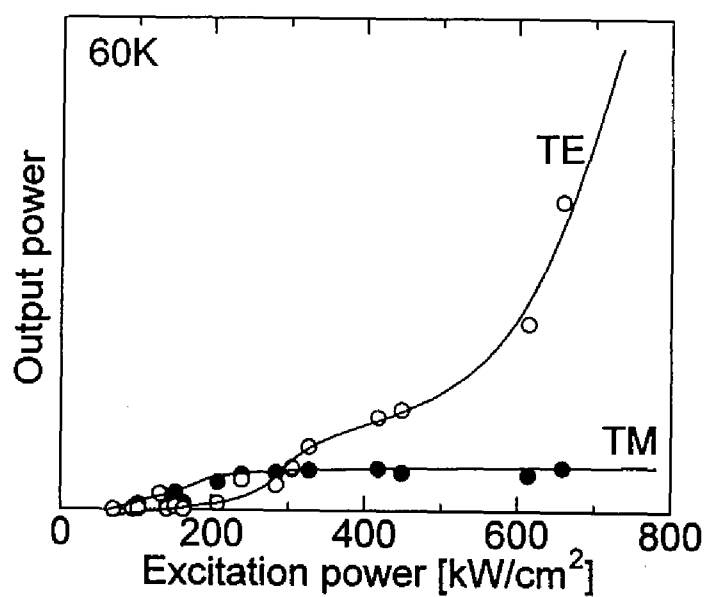


図 7.13: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造のレーザー発振特性 (60 K)。

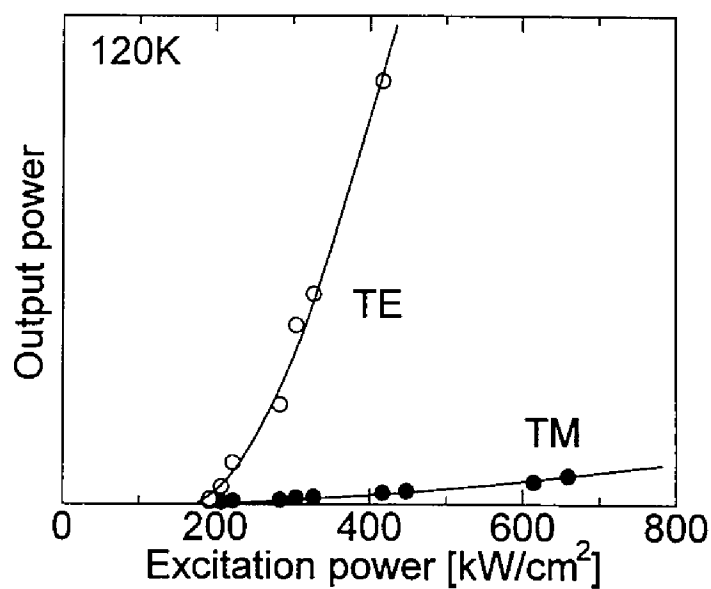


図 7.14: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造のレーザー発振特性 (120 K)。

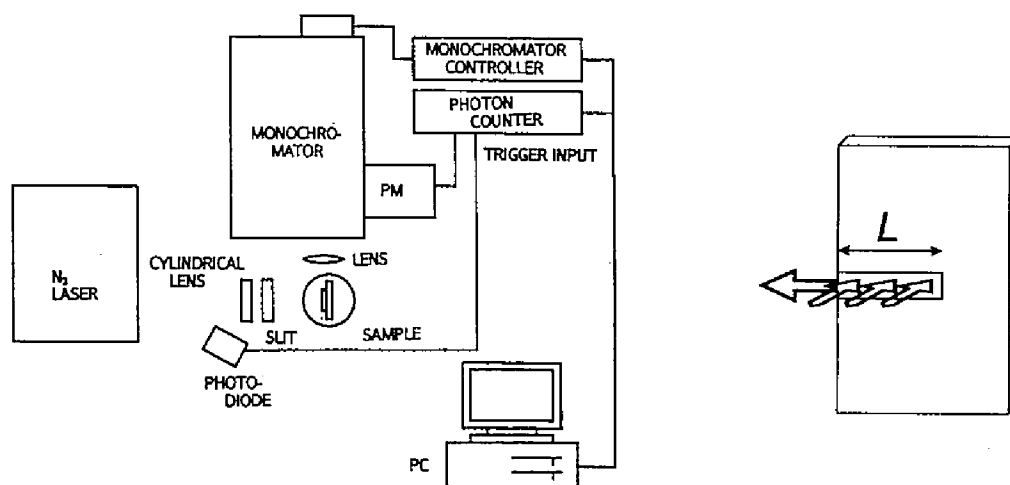


図 7.15: 可変励起長法によるゲインの測定系。

2. 同様の理由により、透過キャリア密度以上に励起しないと測定できない。
3. 後に述べる誘導放出によるキャリアの消費のために、TE<sub>1</sub>TM モードで利得に大きな差がある場合、大きな方しか測定できない。
4. 試料の比較的大きな領域 (0.5-1mm 程度) が測定対象となるので、その部分で励起強度および試料の構造、組成、歪みなどが均一でなければならない。

などがあげられるものの、測定方法が簡便であるということに加えて、光学利得の絶対値が分かることや、試料に特別なプロセスを施す必要がないなどの利点がある。

なお、この測定を行うためには、試料の大きさは励起した部分より十分大きい必要がある。なぜなら、何らかの形で共振器が形成されてしまうと、レーザー発振が起こってしまい、正確な光学利得を測定することはできないからである。よって、試料の成長方向についても、共振器構造が作られないように注意しなければならない。本研究での、GaAs 基板上の ZnSe 系では、GaAs 基板は ZnSe 系材料の発光波長領域に対しては吸収体になっているので、そのような心配はない。

## 測定結果

図 7.16 に測定結果を示す。励起長の短い領域では、発光強度は励起長に対して指数関数的に上昇し、あるところから上昇はなだらかとなり飽和傾向を示す。理論式でフィティングを行うと、直線的に上昇している領域ではよく一致する。が、飽和現象はまったく現れない。これは、理論式の導出で用いた、励起した部分において光学利得が場所に関わらず均一であるという仮定が成り立っていないためであると考えられる。すなわち、生成されたフォトン数が多くなりすぎたために、誘導放出により非常に多くのキャリアが消費され、励起長のすべてにおいて同一キャリア密度すなわち同一光学利得の状態が成り立っていないものと推察される。この推察を確かめるために、次のようなモデルを立てて解析を行った。励起部分におけるキャリア密度  $n(x)$  は、励起による生成されたキャリア  $n_0$  が誘導放出により消費されるから、その位置でのフォトン密度  $p(x)$  を用いて、

$$n(x) = n_0 - \frac{dp(x)}{dx}$$

また、フォトン密度は、

$$\frac{dp(x)}{dx} = g(x) \cdot p(x) + I_s$$

ここで、光学利得はキャリア密度の関数であり、

$$g(x) = f(n(x))$$

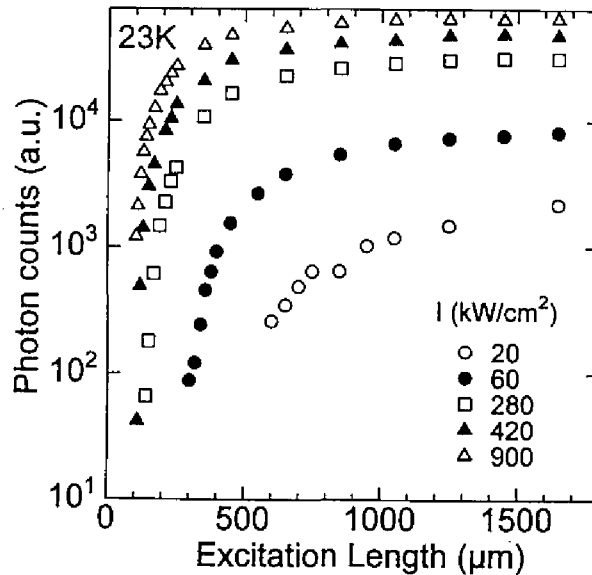


図 7.16: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の可変励起長の強度依存性。

である。なお、端面からの発光強度は、

$$I = p(0)$$

である。簡単のために、ここでは、端面における反射や、非輻射再結合中心によるキャリアの消費は無視した。実験で得られた数値例を代入し、これらの式を数値計算により解くと実験結果とほぼ同様の飽和傾向を示した。よって、光学利得を求める場合には、誘導放出によるキャリアの消費の影響が無視できる領域のみを用ればよい。そのためには、その領域で細かく励起長を変えて測定を行っておく必要がある。本研究の場合、その領域は 0-0.5mm に相当する。よって、励起長を決める光学スリットには、高精度なものを注意深く用いる必要がある。

図 7.17 に実験から得られた最大光学利得の励起強度および温度依存性を示す。レーザー発振のモードの競合を説明するために仮定したとおり、温度上昇と共に、透過励起強度が大きくなり、また、最大光学利得も小さくなっている。また、23K では、TM モードゲイ

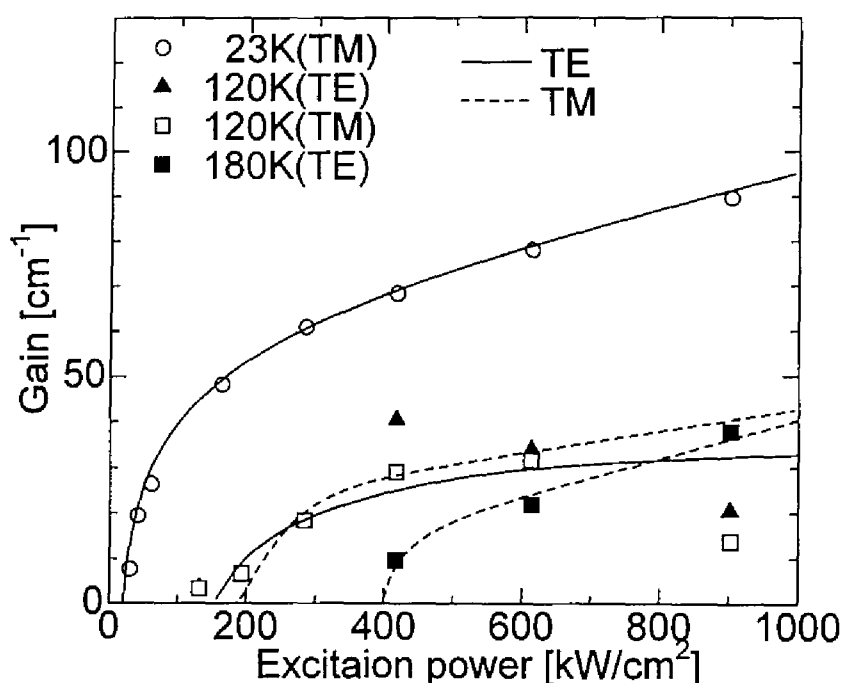


図 7.17: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の最大光学利得の励起強度依存性。

ンしか観察されなかったのに対して、120K 以上では、TM と TE 両方が、180K では TE のみのゲインが観察された。可変励起長法の測定では、先に述べた飽和現象があるから、TE、TM モード両方を正確に同時に計ることは不可能である。すなわち、大きなゲインの方のみしか測定できない。実際には、120K 以下の温度でも、TE モードゲインが TM モードゲインより小さいもののあると考えるべきだろう。

図 7.18 に実験から得られた光学利得スペクトルを示す。PL のピークより、5meV 程度低エネルギー側で、ゲインが最大値となっている。光学利得の機構としては、23K という低温では、励起子が関与していると考えてよいと思われる。その場合、エネルギー位置なども考えて、その機構として考えられるのは、局在励起子 [11] が有力である。

### 7.5.3 時間分解フォトルミネッセンス

光学利得の測定から、光学利得は、PL メインピークの 5-6 meV 低エネルギー側で最大値を持つことが分かった。この機構については、明確なことは言えないが、局在励起子

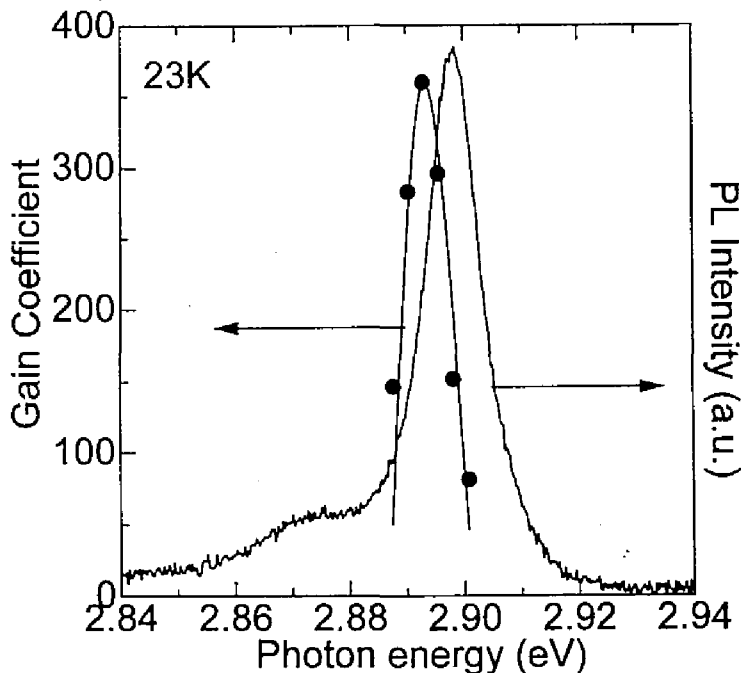


図 7.18: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造のフォトルミネッセンスとゲインスペクトル。

が関与している可能性が考えられる。そこで、局在化の程度を定量的に評価する方法として時間分解フォトルミネッセンス測定を取りあげた。

#### 弱励起における時間分解 PL

図に弱励起における時間分解 PL スペクトルを示す。曲線で表したものが、全時間で積分した時間積分 PL スペクトルであり、点で示したものが各光子エネルギーにおける発光寿命である。ピークの低エネルギー側ではほぼ一定値を取っており、時間積分 PL のピークより高エネルギー側では、高エネルギーになるほど寿命は短くなっている。

Gourdon と Lavallard[12] は局在効果を取り入れた励起子の再結合過程を局在励起子の状態密度として指数関数的に減衰するテールステートを仮定し、次のようなモデルを用いて解析している。

時刻  $t$  において、エネルギー  $E$  をもつ励起子の密度を  $n(E, t)$  とすると、レート方程式



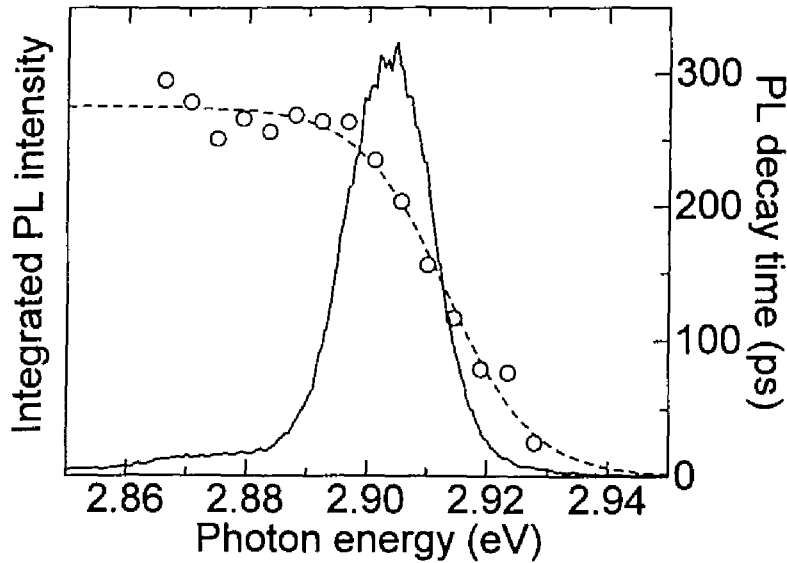


図 7.19: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の時間分解フォトルミネッセンススペクトル。

(rate equation) は次のように表すことができる。

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = -\frac{n(E, t)}{\tau(E)} - \sum_{E' < E} W(E \rightarrow E')n(E, t) + \sum_{E' > E} W(E' \rightarrow E)n(E', t) \quad (7.1)$$

ここで、 $W(E \rightarrow E')$  はエネルギー  $E$  から  $E'$  への遷移確率、 $\tau(E)$  はエネルギー  $E$  における再結合寿命である。

低温では、熱エネルギーによる散乱の影響が無視できるものとして、遷移はすべて高エネルギー側から低エネルギー側へ起こるものと考ええる。このとき、エネルギー  $E$  の状態から、より低エネルギー側へと遷移する確率  $W_{tr}(E)$  は、許容する状態数に比例するから、

$$W_{tr}(E) \propto \int_E^{\infty} g(E') dE' \quad (7.2)$$

で表される。ここで、 $g(E)$  は状態密度である。状態密度が指数関数  $\exp(-E/E_0)$  に比例すると仮定すると、 $W_{tr}(E)$  もまた指数関数となる。これを 7.1 に代入すると、次式を得る。

$$\tau(E) = \frac{\tau_r}{1 + \exp((E - E_{me})/E_0)} \quad (7.3)$$

ここで、 $\tau_r$ は局在効果を除いた場合の再結合寿命を、 $E_{me}$ は、移動度端を表す。

上式より、局在効果がある場合、高エネルギー側の再結合寿命は、裾準位への遷移により小さくなり、低エネルギー側ほど寿命が大きくなる。この式を用いて、フィッティングを行ったところ、図に示したように、よく実験結果を説明することができた。この時のパラメーターは、 $\tau_r = 380\text{psec}$ 、 $E_{me} = 2.909\text{eV}$ 、 $E_0 = 5.34\text{meV}$ であった。この、 $5.34\text{meV}$ という値は、 $\text{CdS}_{0.36}\text{Se}_{0.64}$ 混晶で報告されている ( $2.2\text{meV}$ ) という値のおよそ 2.5 倍である [12]。本研究では井戸層の S 組成は 14% なので、バルクだったとすれば、 $2.2\text{meV}$  よりもかなり小さい値になっていただろう。 $5.34\text{meV}$  という大きな値は、励起子の二次元的閉じ込めによる励起子ボーア半径の減少や、混晶揺らぎに加えて、界面揺らぎの効果が含まれてきていることなどが考えられる。

今後のより詳細な局在化過程の評価が望まれる。

### 強励起における時間分解 PL

図 7.20 に、励起強度を 100 倍程度に強めた場合の時間分解 PL について示す。

まず、時間積分 PL スペクトルに着目しよう。励起強度を上げたことにより、発光半値幅が若干増加しているが、基本的にほとんど変化がない。装置の限界のため、これ以上励起強度を大きくすることはできなかった。よって、この範囲では、 $\text{ZnSe}/\text{ZnMgSSe}$  で見られたような、励起強度に対して非線形に増大する発光を観察することはできなかった。

しかし、発光寿命に着目してみると、変化があることが分かる。 $2\text{mW}$  励起では、先に述べた発光寿命の式でよくフィッティングできている。しかし、 $160\text{mW}$  では、 $2.88\text{eV}$  付近に発光寿命の減少した領域が見られる。また、その部分では PL スペクトルにおいても、若干の発光強度の増大が見てとれる。すなわち、このエネルギー付近において、強励起において、非常に早い寿命を持った新しい発光線が現れ始めていると考えられる。発光ピークからのエネルギー差は  $25\text{meV}$  程度である。現在の実験のみではその起源を断定することはできないが、早い寿命を持っているということは、励起子分子などの大きな振動子強度を持つ発光か、誘導放出などの非線形プロセスが考えられ、エネルギー位置から推察すると、励起子分子、励起子-LO フォノン散乱、励起子-励起子非弾性散乱などがその起源として考えられる。もしこれが、励起子分子であるとする、移動度端からのエネルギー差で計算すれば、 $30\text{meV}$  以上の励起子分子の結合エネルギーを持つことになる。今後、二光子吸収などの測定を行うことにより、励起子分子であるかどうかの確認が待たれる。

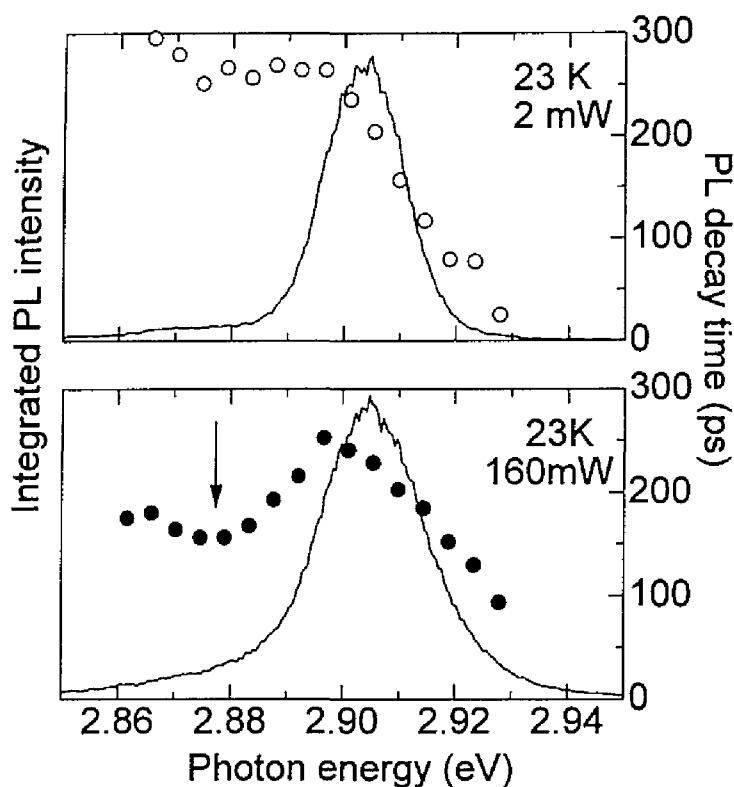


図 7.20: ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造の時間分解フォトルミネッセンススペクトル。

## 7.6 構造の提案

圧縮歪み量子井戸の場合、歪みによる HH と LH バンドの分裂に加え、量子化が、より分裂を促す方向に働くため、HH 励起子の物性を発現させやすい。それに対して、引っ張り歪みの量子井戸の場合、量子化が歪みによる分裂と逆の方向に働いてしまう。そのため、LH 励起子の物性を発現させるためには、かなり大きな引っ張り歪みが加わる構造にしないといけないことが、本研究から分かった。引っ張り歪みの成長では、同じ大きさの圧縮歪みの成長に比べて、ミスフィット転位が導入されやすく、格子緩和を起こしやすいことが一般に報告されている [13, 14]。実際、本研究では、大きい S 組成 (20% 程度) の MQW 構造の作製を試みたが、格子緩和を起こさずにコヒーレント成長させることは困難であった。

構造の自由度を拡大し LH と HH のはっきり分離した構造を実現するためには、MQW 構造における障壁層を、今までのように、クラッド層と同じ組成の無歪みの ZnMgSSe を

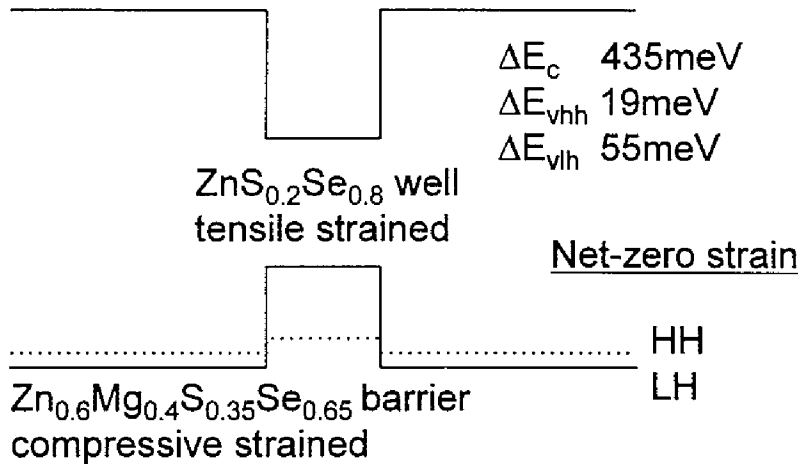


図 7.21: 提案する歪み補償 ZnSSe/ZnMgSSe MQW 構造。

用いるのではなく、圧縮歪みの組成を持つ ZnMgSSe を用いる必要があるだろう。すなわち、井戸層と障壁層とで、歪みを相殺し、臨界膜厚を向上させるのである。例えば考えられる構造の一例を図 7.21 に示す。このような構造も、GSMBE 成長の組成を成長中に自由に変化させられる特長を生かせば、十分作製が可能であるので、今後の取り組みが期待される。

## 7.7 まとめ

本章では、ZnSSe/ZnMgSSe 多重量子井戸構造の光物性について述べた。本研究では、ZnSSe/ZnMgSSe 引っ張り歪み量子井戸構造を提案し、ZnSe 系のコヒーレント成長した系としては初めて TM モードによるレーザー発振を観察した。光学利得の測定、時間分解 PL スペクトルなどからこの系においては ZnCdSe/ZnMgSSe 系と同様に励起子の局在化過程が光学利得の機構に関与している可能性が高いことが示唆された。

今後の展開としては、ZnCdSe が HH 励起子の局在化過程だったのに対して、ZnSSe が LH 励起子の局在化過程ということに着目して、LH、HH どちらがより局在化の効果を生かせるかという研究が考えられる。

さらに、強励起下における光物性の測定も行った。PLのメインピークから25meV程度低エネルギー側に、強励起下で現れる、早い再結合寿命を持つ新しい発光を見いだした。しかし、その起源については、明らかにすることができなかった。もし、この起源が励起子分子だとすると、LH励起子においては、非常に大きな励起子分子の結合エネルギーが達成されるということとなり、励起子分子の工学的応用という観点から大変興味深い。今後は、二光子吸収などの光学測定により、励起子分子の確認を進めて行くことが待たれる。

## 参考文献

- [1] J. C. Hensel and G. Feher, Phys. Rev. **129** (1963) 1041.
- [2] L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, N. Ohtsuka, S. Datta, W. M. Becker and A. V. Nurmikko, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22** (1986) 1666.
- [3] H. Kobayash, H. Iwamura, T. Saku and K. Otsuka, Electron. Lett. **19** (1983) 166.
- [4] M. Yamanishi and I. Suemune, Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L35.
- [5] Y. C. Chang and J. N. Schulman, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 536.
- [6] Y. C. Chang and J. N. Schulman, Phys. Rev. **B31** (1985) 2069.
- [7] M. Okamoto, K. Sato, H. Mawatari, F. Kano, K. Magari, Y. Kondo and Y. Itaya, J. Quantum Electron. **27** (1991) 1463.
- [8] T. Ikegami, J. Quantum Electron. **QE-8** (1972) 470.
- [9] K. L. Shaklee and R. F. Leheny, Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 475.
- [10] J. M. Hvam, J. Appl. Phys. **49** (1978) 3124.
- [11] J. Ding, H. Jeon, T. Ishihara, M. Hagerott, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth and J. Furdyna, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1707.
- [12] C. Gourdon and P. Lavallard, Phys. Stat. Solid B **153** (1989) 641.
- [13] K. Nakajima, S. Yamazaki, S. Komiya and K. Akita, J. Appl. Phys. **52** (1981) 4575.
- [14] Sz. Fujita, S. Hayashi, M. Funato and Sg. Fujita, J. Crystal Growth **99** (1990) 437.



## 第 8 章

### 結論

#### 8.1 はじめに

本研究は、励起子物性を応用した光デバイス実現のための基礎を築くことを目的とし、ZnMgSSe 半導体量子井戸構造の結晶成長技術の確立と励起子の光物性の解明を目指して研究を進めてきた。ここでは、本研究で得られた成果と、そこにおいて明らかになった今後の課題についてまとめ、本研究の結論とする。

#### 8.2 結晶成長技術

まず最初に、本研究では、ZnMgSSe 半導体量子井戸構造の結晶成長技術の確立を目指した。具体的には、(1)ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御による、GaAs 基板上 ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造の高品質化の実現、(2) 任意の ZnMgSSe 四元系量子井戸構造の作製が可能となるガスソース分子線エピタキシャル (GSMBE) 成長の提案とその確立、という二つの方向から研究を進めてきた。

##### 8.2.1 ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御

本研究では、GaAs 基板の硫黄 (S) 処理による ZnSe/GaAs ヘテロ界面の制御を試みた。硫化アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ ) 処理を行い、その上に ZnSe および ZnSSe/ZnSe を成長し、評価することで表面処理の効果を調べ、問題点を明らかにした。次に、その問題点を解決すべく、その場 (*in situ*) ドライプロセスである硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 処理を新たに試みた。その結果、原子レベルの平坦性を持つ  $(4\times 3)$  表面を得る条件を新たに見だし、 $(4\times 3)$  表面上に Zn 分子線を先に照射した後に、ZnSe の成長を開始することにより、光学的、構造



的に非常に優れた ZnSe 系薄膜の成長を実現することができた。得られた膜のエッチピット密度は  $10^6\text{cm}^{-2}$  と、従来の硫化アンモニウム処理のものの 100 分の 1 程度に低減されていることも明らかになった。高品質化が実現できた要因として、 $(4\times 3)$  表面が、部分的に S が吸着した 2 層構造になっていると推察した。すなわち、GaAs $(4\times 3)$  表面上には、Ga、As 両方が現れていることにより、Ga-Se、As-Zn の結合がバランスよく界面に存在し、そのことによって、原子価 (valency) の不整合が中性化され、成長開始直後からの良好な 2 次元成長が実現でき、結果として、高品質な ZnSe 膜が得られたものと考えた。本研究で見いだした  $\text{H}_2\text{S}$  処理を行うことにより、GaAs 基板上の ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造の品質が向上し、非輻射再結合や、励起起下における試料の劣化を抑制され、この系における励起子光物性の発現と観察と可能になった。

今後の課題としては、 $(4\times 3)$  表面の原子配置を明らかにすることにより、前述の推察を確認することや、基板処理条件、成長条件の最適化による結晶性のさらなる改善が考えられる。

### 8.2.2 ZnMgSSe 四元混晶のガスソース分子線エピタキシャル成長

本研究では、従来の分子線エピタキシャル (MBE) 成長で問題となっていた、組成の安定性、および任意の組成を持つ量子井戸構造の作製の実現を可能にする、GSMBE 成長の ZnMgSSe 系四元混晶への適用を提案した。原料の選定、各種成長条件の検討、最適化を行った結果、光学的、構造的ともに良好な特性を示す、GaAs 基板に格子整合した、バンドギャップ  $3.0\text{eV}$  を持つ ZnMgSSe の成長を実現した。より大きなバンドギャップを持つ ZnMgSSe を得るために、成長条件の見直しを行い、その結果、多少の結晶性の劣化は見られたものの、GaAs 基板に格子整合したバンドギャップ  $3.2\text{eV}$  の ZnMgSSe の結晶成長に成功した。このように、GSMBE 法による、ZnMgSSe の結晶成長を実現したことにより、良好な励起子の 2 次元閉じ込めが達成できる、ZnSe/ZnMgSSe、ZnSSe/ZnMgSSe 量子井戸構造を作製することが可能になった。

今後の課題としては、より強い 2 次元閉じ込めが実現し得る量子井戸構造を作製するために、さらに大きな Mg 組成、S 組成を持つ領域の ZnMgSSe の成長を可能にする必要がある。また、表面の平坦性や組成変調などを原子間力顕微鏡 (AFM) や電子顕微鏡 (TEM) などにより原子レベルの視点から評価し、それらの均一化もしくは積極的な利用を計るための取り組みも重要であると考えられる。

## 8.3 励起子光物性の探索

本研究では ZnSe 系半導体量子井戸構造における励起子光物性を探索し、励起子を用いた光デバイス実現のための端緒を開くことを研究の目的とした。そこで、励起子光物性という観点において、特徴を持った、ZnSe/ZnMgSSe 系、ZnSSe/ZnMgSSe 系という二つのタイプの量子井戸構造に着目し、構造の作製および光物性の詳細な評価、検討を行った。

### 8.3.1 ZnSe/ZnMgSSe 系

本研究では、ZnSe/ZnMgSSe 系においては、井戸層が ZnSe 二元であるために、混晶揺らぎを大幅に抑制することができる点に着目し、この系が励起子分子の光物性の解明に有用であることを提案した。まず、発光起源の同定、発光半値幅の、混晶揺らぎ効果と界面揺らぎ効果の寄与の度合いの解明、励起子-LO フォノン散乱の評価などを行い、この系の基礎光物性を明らかにした。その結果、従来の、ZnCdSe/ZnSe に比べて、半分以上の発光半値幅の鋭い発光が得られることを示し、この系が混晶揺らぎの抑制に有効であることを示した。次にこの利点を生かして、従来の ZnCdSe/Zn(S)Se 系では分離して観察することが困難であった、励起子分子-励起子遷移発光を分離して観察した。非線形時間相関ルミネッセンスなどの測定手段を用いることにより、励起子分子の非線形性とその時間的ダイナミクスを明らかにした。そこにおいて、励起子分子による誘導放出と考えられる、高次の非線形性を確認し、ZnSe 系における励起子分子によるレーザー発振の可能性を示す結果を得ることができた。

### 8.3.2 ZnSSe/ZnMgSSe 系

従来、ZnSe 系量子井戸構造においては、圧縮歪み井戸層が研究されていたために、重い正孔の励起子はその対象となっていた。わずかに、ZnSe/ZnMnSe 系では、引っ張り歪みとなるために、軽い正孔の励起子が対象となったが、バンドオフセットの偏りや、格子緩和による結晶性の悪化という制約があった。本研究では、ZnSSe/ZnMgSSe 系において引っ張り歪み量子井戸構造が構築可能であり、コヒーレント成長、かつ、適度なバンドオフセット量が実現できることに着目して、この系の作製とその光物性の評価を行った。本研究では、ZnSSe/ZnMgSSe 系で初めて軽い正孔の関与した TM モードレーザー発振を観察し、この系において軽い正孔の励起子を発現させ得ることを示した。また、光学利得および時間分解フォトルミネッセンス評価から、このレーザー発振が、励起子の局在化に起

因したものである可能性を示した。さらに、強励起下における光物性を測定したところ、メインピークから 25 meV 程度低エネルギー側に、強励起下でのみ現れる新しい発光を確認した。この起源については、現段階でははっきりと断定することはできなかったが、これが励起子分子によるものと考え、その結合エネルギーは 25–30 meV と、室温における熱エネルギーに匹敵する量となる。だとすれば、軽い正孔の励起子を用いることにより室温で動作しうる、励起子分子を利用した光デバイスの実現の可能性を示唆するものであり、非常に大きな意義を有するものと考えられる。

## 8.4 今後の課題

今後、本研究で得られた知見をもとに、ZnSe 系 II-VI 族半導体における励起子光物性のさらなる探求を行うことで、励起子もしくは励起子分子を用いた光デバイスの実現が期待できる。今後、取り組むべき課題としては、次のようなことが考えられる。

1. ZnSe/ZnMgSSe 系において、励起子分子による誘導放出と考えられる現象を観察した。光学利得や励起子分子の共鳴励起などの測定を行うことでこれを詳細に評価し、さらに、励起子分子によるレーザー発振を実現する。
2. ZnSSe/ZnMgSSe 系において、初めて軽い正孔の励起子に関連するレーザー発振を実現することができた。今後、従来からレーザー発振に関する検討が詳細になされてきた ZnCdSe/Zn(S)Se 系などと系統的に比較することにより、ZnCdSe/Zn(S)Se 系で提案されてきた、励起子の関与したレーザ発振機構を ZnSSe/ZnMgSSe 系について検討する。それにより、重い正孔の励起子と軽い正孔の励起子の光物性の違いを明確にし、それぞれの特長を生かすような光デバイス応用への展開を図る。具体的には、励起子の結合エネルギー、励起子分子の結合エネルギー、励起子の局在化の挙動などが、重い正孔と軽い正孔の励起子で、どのように異なるかを解明することが応用上特に重要と思われる。
3. ZnSe/ZnMgSSe 系における、励起子分子の結合エネルギーは 7 meV 程度と小さかった。励起子の結合エネルギーの井戸幅、バンドオフセット依存性などは、変分法により理論計算が行われているが、一方、励起子分子に関しては 4 体問題であることもあって十分に理解されていない。実験的に、励起子分子の結合エネルギーが最大になる井戸幅とバンドオフセットの関係を解明することは、今後、励起子分子を用いるために必要な知見であろう。

4. ZnSSe/ZnMgSSe 系において、強励起下において観察された、メインピークから 25meV 低エネルギー側の発光の起源を、二光子吸収などの手法を用いて明らかにする。もしこれが励起子分子-励起子遷移発光であるとすれば、励起子分子の結合エネルギーは 25-30meV となり、室温の熱エネルギーを上回る値となる。しかも、ZnMgSSe 系の構造設計の自由度を生かせば、さらなる結合エネルギー増大のための構造の最適化の余地が残されており、室温で動作する励起子分子を用いた光デバイス実現のための有効な系となるとことが期待される。

## 8.5 まとめ

以上述べてきたように、本研究においては、ZnMgSSe 系半導体量子井戸構造の作製技術確立を行い、その技術を利用して作製した ZnMgSSe 系半導体量子井戸の励起子光物性の探索を行った。それぞれ特徴を持つ ZnSe/ZnMgSSe 系、ZnSSe/ZnMgSSe 系において、従来の系では観察が困難だった、もしくは、見られなかった新しい光物性を観測し、また、はっきりとはその起源や機構を解明できなかったもののいくつかの興味深い現象を見いだすことができた。

今後、一つ一つの事柄について、深く掘り下げた研究を進める必要はあるものの、本研究は、ZnSe 系量子井戸構造における励起子光物性とその工学的応用に対する端緒をつかむという点では、目的を達せられたと考えている。今後、先に述べた課題も含めて、つかんだ端緒を腰を据えて引き寄せてゆけば、具体的な励起子光デバイスの姿を浮かび上がらせることができることだろう。

励起子を利用した高性能・多機能な光デバイスにより構築された光情報システムが、情報化社会の一躍を担う日が、そう遠くない将来に来ることを信じて、本論文を結びたい。



## 謝辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室 藤田茂夫教授の御指導を賜ることにより、ここに博士論文としてまとめることができたものです。研究上のことのみならず、研究者としての姿勢、心構えについての、懇篤な御指導と、公私にわたる御支援、そして、心暖かい励ましに深甚なる謝意を表します。

京都大学工学部電子物性工学教室 松波弘之教授、松重和美教授には、本論文の執筆に当たり、御指導を賜りました。先生方からいただいた御批判、御提言は、本論文の作成上大いに参考になりました。ここに謹んで感謝の意を表します。

藤田静雄助教授には、主に結晶成長に関して御指導をいただきました。先生は、私が研究が行き詰まり、困った時には必ず、適切な助言と暖かい励ましをくださいました。また、英文投稿論文やこの博士論文の執筆に当たっては、懇切な添削指導をいただきました。心から感謝の意を表します。川上養一助手には、励起子物性を中心に、つね日頃から御教示、御討論をいただきました。実験結果の解釈に対する先生の御助言は、的を得たもので、研究を展開して行く上で有用なものでした。先生の熱心な御指導、そして、公私にわたる先生の暖かい励ましに、心から感謝いたします。船戸充助手には、X線回折測定による構造評価やヘテロバレント界面の物性に関して、御指導、御助言をいただきました。また、先生からは研究と厳しく対峙する姿勢というものを学びました。深く感謝いたします。鳥取大学工学部 市野邦男助手には、結晶成長装置の全般にわたって、懇切な御指導、御助言を多数いただきました。ここに感謝の意を表します。

山口大学工学部の山田陽一助教授には、励起子分子の光物性に関して有益な御教示、御討論をいただきました。また、金属材料研究所の塚本史朗氏には、GaAsの表面物性に関する御助言と御討論をいただきました。ここに謹んで感謝の意を表します。

国内でII-VI族半導体を研究しておられる先生方、研究者の方々には、応用物理学会や研究会などにおいて、実りある御討論をいただき、研究の遂行上、大いに参考となる御

助言、御批判を多数頂戴しました。紙面が限られているため、みなさまのお名前を挙げることはできませんが、深く感謝しております。本当にありがとうございました。

佐々木昭夫京都大学名誉教授、野田進助教授、後藤康仁助手、若原昭浩助手、そして、原正明氏、今泉昌之氏、宇野和行氏には研究を進める上で有益な御助言をいただきました。また、塩谷繁雄東京大学名誉教授には、励起子光物性に関して非常に的確かつ有益な御批判、御提言を頂戴しました。ここに謹んで感謝いたします。

藤田研究室のみなさまには、研究の遂行に当たり、なみなみならぬ協力と支援をいただきました。限られた紙面では、藤田研究室の全員の方の名前を挙げることはできませんが、ここに謹んで、すべてのみなさまへの深く感謝の意を表します。

塚昌紀氏、徳寺重和氏とは ZnSe の伝導度制御を、小川雅弘氏、櫻井啓一郎氏とは、ZnSSe/ZnMgSSe 系の光物性評価と結晶成長を、田能村昌宏氏とは、InP 基板上 ZnSe の電子物性評価を、徳留竜二氏とは、GaAs 基板上の ZnSSe の結晶成長を、千葉哲也氏とは ZnMgSSe 膜の物性評価を共同研究として行いました。みなさんと共に研究を進めることができたことを心から感謝します。共同で研究を行うことによって、学んだことも多かったと振り返っています。

山口栄雄氏には、励起子光物性に関して御教示、御討論をいただきました。また、ここに書くことはできませんが、半導体工学のみならず他分野における御教示にも、心から感謝いたします。尾形健一氏とは、研究に限らず広範な事象について討論をしました。主張は異なる場合が多かったものの、互いに考え方の幅を広げることができたと思います。ここに感謝いたします。研究員として研究室に滞在なさった、釜井努氏、湯浅貴之氏、Hervé Dumont 氏、そして卒業生である呉義宏氏、宮崎泰典氏、吉江睦之氏、松本理氏、大中道崇浩氏、東條剛氏、花岡大介氏、久留須整氏には特に多くの御教示や御協力をいただきました。また、修士二回生の成川幸男氏には、TRPL 測定に関して、青木敏氏には、AFM 観察に関して、大田一樹氏には、論文の校正に関して御協力をいただきました。ここに感謝いたします。

著者は日本学術振興会から平成 7 年 8 月から平成 9 年 3 月まで特別研究員 (DC) として援助を受けました。また、財団法人日本科学協会から、平成 6 年度および 7 年度に、研究助成を受けました。ここに謹んで感謝いたします。

本研究に理解を示し、精神的、経済的、すべてにわたり惜しみない援助を与えてくれた父と母、祖父たちに、心から感謝の意を表す。最後に、大学での研究生活のすべてにおいて全面的な理解と支援を注いでくれた妻 恵子に深く感謝し、謝辞の結びとする。

# 研究業績

## I. 発表論文

1. Jun Suda, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
“(2×6) Surface Reconstruction of GaAs (001) Obtained by Hydrogen Sulfide Irradiation”,  
Jpn. J. Applied Physics, **35**, No. 11B, L1498-1500 (Nov. 1996).
2. Jun Suda, Ryuji Tokutome, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
“Hydrogen Sulfide Treatment of GaAs and its effects on initial stage of growth of ZnSe”,  
J. Crystal Growth, **175** (1997) to be published.
3. Jun Suda, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
“Gas-Source Molecular Beam Epitaxy Growth of (Zn,Mg)(S,Se) Using Bis-methylcyclopentadienyl-magnesium and Hydrogen Sulfide”,  
Jpn. J. Applied Physics, **33**, No. 3A, L290-293 (Mar. 1994).
4. Jun Suda, Masahiro Tsuka, Daisuke Honda, Mitsuru Funato, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
“Growth of P-Type ZnSe by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy Using Metal Zn and Dimethylselenide”,  
J. Electronic Materials, **25**, No. 2, 223-227 (Feb. 1996).
5. Jun Suda, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
“Optical Properties of ZnSe/ZnMgSSe Single Quantum Wells Grown by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy”,  
Jpn. J. Applied Physics, **33**, No. 7B, L986-989 (July 1994).



6. Jun Suda, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
"Growth of ZnSe/ZnMgSSe quantum well structures by metalorganic molecular beam epitaxy under in situ observation of reflection high energy electron diffraction intensity oscillation",  
J. Crystal Growth, 150, No.1-4, 738-742 (May 1995).
7. Yoichi Yamada, Tomobumi Mishina, Yasuaki Masumoto, Yoichi Kawakami, Jun Suda, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
"Time-resolved nonlinear luminescence of biexcitons in ZnSe-ZnMgSSe single quantum wells",  
Physical Review B, 52, No.4, R2289-2292 (July 1995).
8. Yoichi Yamada, Tomobumi Mishina, Yasuaki Masumoto, Yoichi Kawakami, Jun Suda, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
"Dynamics of dense excitonic systems in ZnSe-based single quantum wells",  
J. Crystal Growth, 159, No.1-4, 814-817 (May 1996).
9. Jun Suda, Keiichiro Sakurai, Masahiro Ogawa, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
"TM mode gain and lasing in ZnSSe/ZnMgSSe tensile strained quantum well structure",  
to be submitted.

## II. その他の発表論文

1. Issak Hauksson, Jun Suda, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
"The role of defects on radiative transitions in nitrogen doped ZnSe",  
J. Crystal Growth, 159, No.1-4, 329-333 (May 1996).

### III. 国際学会発表

1. Jun Suda\*, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
 "Growth of ZnSe/ZnMgSSe quantum well structures by metalorganic molecular beam epitaxy under in situ observation of reflection high energy electron diffraction intensity oscillation",  
 8th Int. Conference on Molecular Beam Epitaxy, Osaka, Japan (Aug. 1994).
2. Jun Suda\*, Ryuji Tokutome, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
 "Hydrogen Sulfide Treatment of GaAs and its effects on initial stage of growth of ZnSe",  
 9th Int. Conference on Molecular Beam Epitaxy, Malibu, U.S.A. (Aug. 1996).
3. Jun Suda\*, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
 "Surface Reconstruction and Morphology of Hydrogen Sulfide Treated GaAs (001) Substrate",  
 Material Reserce Society 1996 Fall Meeting, Boston, U.S.A. (Dec. 1996).
4. Jun Suda, Masanori Tsuka, Daisuke Honda, Mitsuru Funato, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita\* and Shigeo Fujita,  
 "Growth of P-Type ZnSe by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy Using Metal Zn and Dimethylselenide",  
 37th Electronic Materials Conf., Virginia, U.S.A. (June. 1995).
5. Shizuo Fujita\*, Jun Suda, Yoichi Kawakami and Shigeo Fujita,  
 "Gas-Source MBE of ZnMgSSe layers",  
 SPIE Int. Symposium, Boston, U.S.A. (Oct. 1994).
6. Yoichi Yamada\*, Tomobumi Mishina, Yasuaki Masumoto, Yoichi Kawakami, Jun Suda, Shizuo Fujita and Shigeo Fujita,  
 "Dynamics of dense excitonic systems in ZnSe-based single quantum wells",  
 7th. Int. Conference on II-VI Compounds and Devices, Edinburgh, U.K. (Aug. 1995).

## IV. 国内学会発表

1. 須田淳\*、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「有機金属 Mg を用いた ZnMgSe/GaAs の GSMBE 成長」、  
第 54 回応用物理学会、北海道大学 (1993 年 9 月)
2. 須田淳\*、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「GSMBE 成長による ZnSe/ZnMgSSe 積層構造の作製」、  
第 41 回応用物理学会、明治大学理工学部 (1994 年 3 月)
3. 須田淳\*、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「ZnSe/ZnMgSSe 量子井戸構造の励起子物性」、  
第 55 回応用物理学会、名城大学 (1994 年 9 月)
4. 須田淳\*、塚昌紀、本田大輔、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、徳寺 重和、  
「MOMBE 成長による N 添加 ZnSe」、  
第 42 回応用物理学会、東海大学湘南校舎 (1995 年 3 月)
5. 須田淳\*、徳留竜二、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「H<sub>2</sub>S 残留雰囲気下で熱処理した GaAs 基板の AFM 観察」、  
第 43 回応用物理学会、東洋大学朝霞校舎 (1996 年 3 月)
6. 須田淳\*、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「GaAs 基板上 ZnSSe/ZnMgSSe 引っ張り歪み量子井戸」、  
第 57 回応用物理学会、九州産業大学 (1996 年 9 月)
7. 須田淳\*、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「ZnMgSSe の MOMBE 成長と評価」、  
電子情報通信学会 電子デバイス研究会、京都大学 (1993 年 11 月)
8. Jun Suda\*, Tetsuya Chiba, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita,  
“Metalorganic Molecular Beam Epitaxy of ZnMgSSe”,  
第 13 回 混晶エレクトロニクスシンポジウム、伊豆長岡 (1994 年 7 月)
9. Jun Suda\*, Yoichi Kawakami, Shizuo Fujita, Shigeo Fujita,  
“Growth and excitonic properties of ZnSe-based quantum wells confined in ZnMgSSe  
by atomically controlled epitaxy”,  
日本 MRS 学術シンポジウム、かながわサイエンスパーク (1994 年 7 月)

10. 山田陽一\*、三品具文、舛本泰章、  
須田淳、山口栄雄、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、田口常正、  
「ワイドギャップ II-VI 族半導体量子井戸内の励起子分子」、  
第 55 回応用物理学会、名城大学 (1994 年 9 月)
11. 山田陽一\*、三品具文、舛本泰章、  
須田淳、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「ZnSe-ZnMgSSe 単一量子井戸内の励起子分子の時間分解非線形発光」、  
第 42 回応用物理学会、東海大学湘南校舎 (1994 年 3 月)
12. 川上養一\*、山口栄雄、須田淳、藤田静雄、藤田茂夫、  
山田陽一、三品具文、舛本泰章、  
「ZnSe 系半導体量子井戸構造の励起子物性」、  
電気学会 電子材料研究会、東京 (1994 年 10 月)
13. Issak Hauksson\*、須田淳、塚昌紀、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「MOMBE 法により成長した窒素添加 ZnSe の時分解ルミネッセンスによる評価」、  
第 56 回応用物理学会、金沢工業大学 (1995 年 8 月)
14. 塚昌紀\*、本田大輔、須田淳、徳寺重和、  
尾形健一、川口大介、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫、  
「MOMBE および光 MOVPE 成長 p-ZnSe:N の DLTS 測定」、  
第 42 回応用物理学会、東海大学湘南校舎 (1994 年 3 月)